

# **Bestimmung dünner Ölschichten auf Stahloberflächen mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

**Jessica Trockel**

geboren in Herten

Fakultät für Chemie  
der  
Universität Duisburg-Essen

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2008 bis Juni 2010 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Karl Molt an der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 9. September 2010

Gutachter:           Prof. Dr. Karl Molt  
                          Prof. Dr. Christian Mayer  
Vorsitzender:       Prof. Dr. Wolfgang Sand

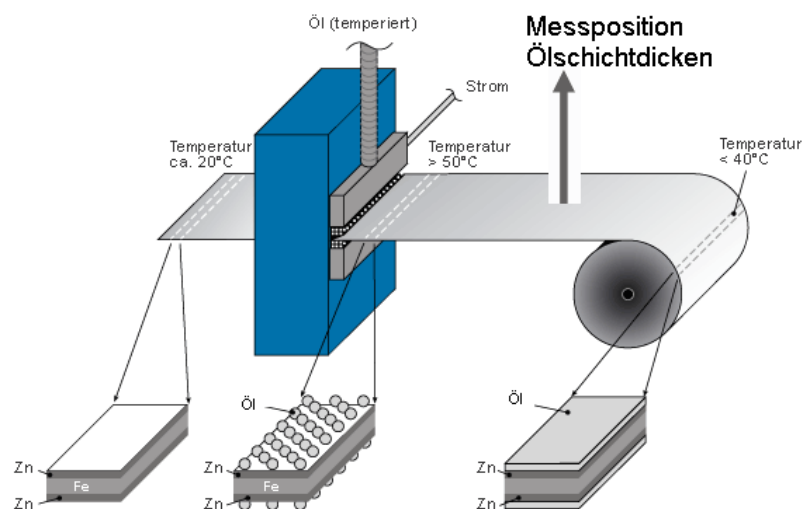
## Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG .....</b>	<b>5</b>
<b>2. WISSENSCHAFTLICHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>7</b>
2.1. ANWENDUNG VON ÖLEN IN DER TECHNIK .....	7
2.2. GRUNDLAGEN DER FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE .....	7
2.2.1. Franck-Condon-Prinzip .....	10
2.2.2. Fluorophore .....	11
2.2.3. Fluorometer .....	12
2.2.4. Messmethoden .....	13
2.2.5. Fluoreszenzspektren .....	14
2.2.6. Einflussfaktoren auf die Fluoreszenz .....	15
2.2.6.1. Diverse Einflüsse .....	15
2.2.6.2. Temperaturabhängigkeit .....	15
2.2.6.3. Einfluss der Probengeometrie auf die Fluoreszenz .....	16
2.2.7. Fluoreszenz von Öl .....	17
2.2.8. Fluoreszenzmarker .....	20
2.2.9. Grundlagen der Dünnschichtchromatographie .....	21
2.3.1. Beschichtung von Stählen .....	24
2.4. SCHMIERÖLE ZUM SCHUTZ DES STAHLs .....	27
2.4.1. Additive .....	28
2.4.2. Wirkungsmechanismus von Additiven in Schmierstoffen .....	30
2.4.3. Beölung .....	33
2.5. GRUNDLAGEN DER STATISTIK .....	35
2.5.1. Regressionsanalyse .....	35
2.5.2. Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze .....	37
2.5.3. Präzision der Standards .....	40
<b>3. EXPERIMENTELLER TEIL UND AUSWERTUNGEN .....</b>	<b>45</b>
3.1. GERÄTE UND METHODEN .....	45
3.1.1. Fluoreszenzmessungen mit einem Laborspektrometer .....	45
3.1.2. Fluoreszenzmessungen mit einem LED-Prozessfluorometer .....	51
3.1.3. IR-Messungen .....	54
3.1.4. Reflexionsmessungen .....	55
3.1.5. Rauheitsmessungen .....	55
3.1.6. Mikroskopische Aufnahmen .....	55
3.1.7. Verwendete Analysenwaage .....	56
3.1.8. Verwendete Stahlproben und Öle .....	56
3.2. FLUORESZENZMESSUNGEN IN DER KÜVETTE: .....	62
3.2.1. Bestimmung der optimalen Messparameter .....	62
3.2.2. Temperaturabhängigkeit .....	70
3.3. BESTIMMUNG DER ÖLSCHICHTDICKE MARKIERTER ÖLE AUF STAHLBLECHEN MIT HILFE DER FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE .....	73
3.3.1. Erstellung von Kalibrationen .....	73
3.3.2. Bestimmung der optimalen Messparameter .....	75
3.3.3. Vergleich verschiedener Auswertemethoden der Fluoreszenzspektren .....	77
3.3.4. Fünffachkalibrationen .....	77
3.3.5. Zusammenfassen von Kalibrationen nach Blechtyp und Hersteller .....	89
3.3.5.1. Zusammenfassung nach Stahltyp .....	90
3.3.5.2. Zusammenfassung der Kalibrationen nach Stahltyp und Hersteller .....	97
3.3.6. Veränderung der Kalibration mit der Zeit .....	105
3.3.7. Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze .....	106
3.3.8. Schichtdickenbestimmung beim Auftreten von Öltröpfchen .....	110

<b>3.4.</b>	<b>BESTIMMUNG DER DICKE VON NICHT MARKIERTEN ÖLE AUF STAHLBLECHEN MIT HILFE DER FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE .....</b>	<b>114</b>
3.4.1.	Bestimmung der optimalen Messparameter .....	114
3.4.2.	Erstellung von Kalibrationen .....	116
3.4.3.	Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nicht markierter Öle ...	119
3.4.4.	Messungen mit einem LED-Prozessfluorometer .....	121
<b>3.5.</b>	<b>BESTIMMUNG DER ÖLBELEGUNG VON NICHT MARKIERTEN TROCKENSCHMIERSTOFFEN .....</b>	<b>124</b>
3.5.1.	Bestimmung der optimalen Messparameter in der Küvette .....	124
3.5.2.	Temperaturabhängigkeit .....	125
3.5.3.	Optimierung der Messparameter bei Messung auf dem Stahlblech .....	128
3.5.4.	Erstellung von Kalibrationen .....	131
3.5.5.	Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze .....	134
3.5.6.	Messungen mit dem LED-Prozessfluorometer .....	135
<b>3.6.</b>	<b>ENTWICKLUNG EINES DAUERSTABILEN NORMALS .....</b>	<b>136</b>
<b>3.7.</b>	<b>CHROMATOGRAPHISCHE AUFTRENNUNG DER ÖLE .....</b>	<b>138</b>
<b>4.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>140</b>
<b>5.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>142</b>
<b>6.</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>149</b>
6.1.	REPRODUZIERBARKEITSTEST VON KÜVETTENMESSUNGEN BEI FLÜSSIGEN ÖLE .....	149
6.2.	REFLEXIONSMESSUNGEN .....	153
6.3.	RAUHEITSMESSUNGEN .....	154
6.4.	VERGLEICH VON ZWEI MARKIERTEN ÖLEN .....	155
6.5.	REPRODUZIERBARKEITSTEST VON KÜVETTENMESSUNGEN BEIM TROCKENSCHMIERSTOFF .....	157
6.6.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....	159
6.7.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....	160
6.8.	TABELLENVERZEICHNIS .....	164
6.9.	PUBLIKATIONSLISTE .....	166
6.10.	LEBENS LAUF .....	167
6.11.	ERKLÄRUNG .....	168
6.12.	DANKSAGUNGEN .....	169

## 1. Einleitung

Während der industriellen Bearbeitung von Stahlblechen kommt es zu einer mechanischen Beanspruchung, die das Reißen des Stahlblechs zur Folge haben kann. Daher wird das Stahlblech vor oder während der Bearbeitung z.B. in Presswerken in der Automobilindustrie mit einem Umformungsöl versehen [1]. Dabei muss die Ölschichtdicke auf dem Stahlblech online überwacht werden (siehe Abbildung 1), denn bei zu geringen Ölbelegungen ist diese nicht effektiv genug und es kann zu einem Bänderriss kommen. Ist die Schicht zu dick kommt es vor allem in der Weiterverarbeitung des Stahls zu Problemen. Es bilden sich unter diesen Umständen z.B. beim Pressen „Ölbeulen“ aus. Die exakte Ölschichtdickenbestimmung stellt eine große Herausforderung in der Prozessanalytik dar.



**Abbildung 1:** *Beölung und prozessanalytische Kontrolle*[2] .

Der zu erfassende Ölbelegungsbereich liegt üblicherweise zwischen  $0,8 \text{ g/m}^2$  und  $2 \text{ g/m}^2$ , was einer Schichtdicke zwischen  $0,9 \text{ }\mu\text{m}$  und  $2,2 \text{ }\mu\text{m}$  entspricht. Quantitative prozessanalytische Methoden für die Bestimmung der Ölbelegung müssen daher Bestimmungsgrenzen besitzen, die nicht über  $0,8 \text{ g/m}^2$  liegen. Bisher wird die Analyse hauptsächlich mit Hilfe der Infrarot (IR)-Spektroskopie durchgeführt. Dazu wurden von verschiedenen Herstellern Messgeräte entwickelt, die sowohl kontinuierlich bei der Beölung im Stahlwerk als auch diskontinuierlich in Form von „Handgeräten“ bei der Weiterverarbeitung des Stahls eingesetzt werden können [3]. Mit Hilfe der IR-spektroskopischen Messtechnik kann die Ölschichtdicke mit einer Verfahrensstandardabweichung von ca.  $0,15 \text{ g/m}^2$  bestimmt werden, was für technische Zwecke ausreichend ist. Dieser Wert für die Verfahrensstandardabweichung wurde

in der vorliegenden Arbeit als „technische Vorgabe“ auch für die fluorometrische Bestimmung übernommen.

Die Beölung geschieht durch Beölungsmaschinen, die das erwärmte Öl in feinen Tröpfchen auf das Blech aufbringen. Dabei entstehen auf dem Stahlblech mikroskopische Öltröpfchen. Diese Öltröpfchen verteilen sich zu einer gleichmäßigen homogenen Schicht, nachdem das Öl bereits im Stahlwerk auf das Blech aufgebracht und anschließend zu einem Coil aufgerollt wurde. Beim Weiterverarbeiten wird das Coil aufgerollt und dabei kann die Ölbelegung wie beschrieben IR-spektrometrisch überwacht werden. Soll allerdings die Primär- oder die Sekundärbelegung mit Öl direkt überwacht werden, so bleiben die Tröpfchen während der Messung erhalten. Beim Vorliegen von Öltröpfchen wird mit der IR-Spektroskopie ein erheblicher Minderbefund ermittelt, sodass eine zuverlässige prozessanalytische Ölschichtdickenbestimmung in solchen Fällen unmöglich ist. Durch den Einsatz von Walzen ist es möglich die Tröpfchenbildung zu reduzieren [4]. Allerdings ist dies mit einem großen Aufwand verbunden. Daher ist es wünschenswert die Ölbelegung auch beim Auftreten von Tröpfchen prozessanalytisch bestimmen zu können.

Da es sich bei der Fluoreszenzspektroskopie um eine Emissions- und nicht wie bei der IR-Spektroskopie um eine Absorptionsmethode [5] handelt, ist diese gegenüber Inhomogenitäten und damit möglicherweise auch Tröpfchenbildung robuster [6]. Daher stellt sich die Frage, ob mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie eine alternative Methode entwickelt werden kann, um die Ölbelegung quantitativ zu bestimmen. Die typischen in der Industrie verwendeten Öle zeigen eine gewisse Eigenfluoreszenz, die hierfür genutzt werden kann. Alternativ kann das Öl mit Fluoreszenzmarkern versehen werden.

Sowohl mit natürlichen wie auch mit fluoreszenzmarkierten Ölen wurde daher überprüft, ob es möglich ist, die Ölbelegung mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie in ausreichender Genauigkeit zu bestimmen und in wie weit neben der Art des Öls auch die Beschaffenheit der Oberfläche der Stahlbleche in die Kalibrierung eingeht. Unterschiedliche Oberflächen ergeben sich z.B. durch unterschiedliche Arten von Verzinkung oder Phosphatierung von Stahlblechen.

Alle Untersuchungen wurden zunächst an homogenen Ölschichten durchgeführt. Zum Schluss der Arbeit erfolgten jedoch noch einige Experimente zum Thema Tröpfchenbildung.

## 2. Wissenschaftliche Grundlagen

### 2.1. Anwendung von Ölen in der Technik

Um die Anwendungsbereiche von Ölen zu charakterisieren werden folgende Begriffe gebraucht:

Schmierstoff, Schmieröl: Schmierstoffe werden zur Schmierung von Materialien eingesetzt und dienen dem Materialschutz, wie der Verringerung von Verschleiß, Reibung und dem Korrosionsschutz. Als Schmierstoffe werden vor allem Öle verwendet [7].

Umformungsöl: Umformungsöle werden bei der Weiterverarbeitung eingesetzt und dienen dem Schutz vor starker mechanischer Beanspruchung, die das Reißen des Stahlblechs zur Folge haben kann [8].

Korrosionsschutzöl: Korrosionsschutzöle werden auf das Stahlblech aufgebracht, um es während der Lagerung vor Alterungsprozessen wie z.B. dem Rosten zu schützen [9].

Oftmals werden Öle verwendet, die den Stahl sowohl vor Korrosion als auch vor starker mechanischer Beanspruchung schützen.

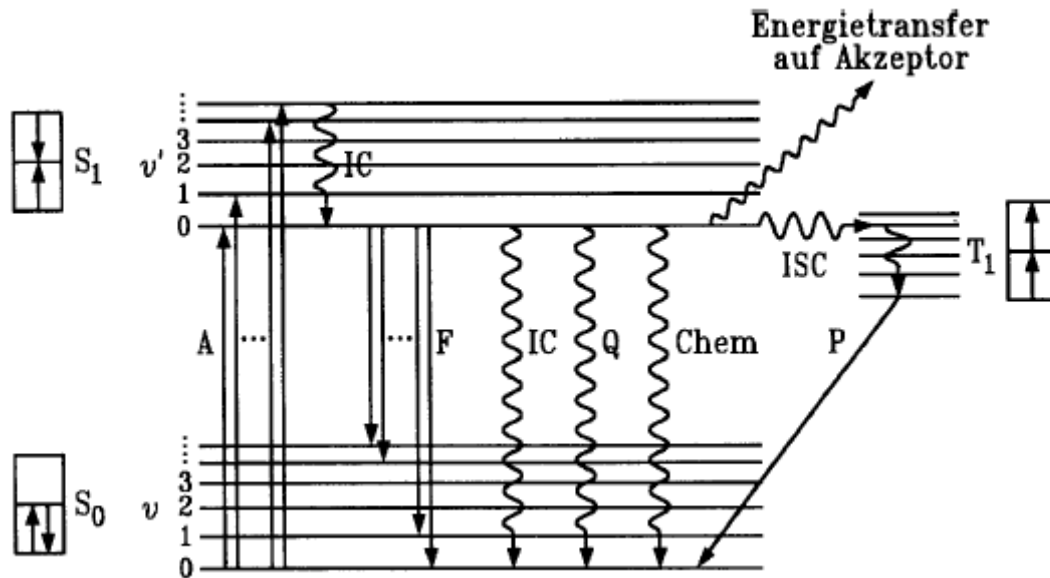
Trockenschmierstoff, Festschmierstoff: Trockenschmierstoffe sind Schmierstoffe, die sich thixotrop verhalten. Ein thixotroper Schmierstoff zeichnet sich dadurch aus, dass er am Erstarrungspunkt sofort fest wird und sich wie ein Feststoff verhält. Oberhalb des Erstarrungspunktes bei ca. 50 °C verhält sich der Trockenschmierstoff wie eine Flüssigkeit. Bei üblicher Lagerungstemperatur verhält er sich also wie ein Feststoff, was den Vorteil hat, dass er besser auf der Oberfläche haftet [10].

### 2.2. Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie

Ein elektronisch angeregtes Molekül ist bestrebt die überschüssige Energie wieder abzugeben [11], also vom angeregten Zustand in den Grundzustand zurückzukehren. Geschieht dieses durch Abgabe von elektromagnetischer Strahlung wird der Prozess als Fluoreszenz bezeichnet [12]. Die emittierte Strahlung ist im Allgemeinen langwelliger als die zur Anregung verwendete Strahlung [13], da vor dem eigentlichen Emissionsprozess Schwingungsenergie verloren geht.

Es kann bis  $10^{-8}$  s dauern, bis ein angeregtes Molekül Fluoreszenzstrahlung emittiert. In dieser Zeit kann es mit anderen Molekülen in der Umgebung wechselwirken und sich im Raum frei bewegen. Daher hängt die emittierte Strahlung sowohl von der chemischen

Umgebung als auch von den dynamischen Eigenschaften des Moleküls ab. Es gibt viele Möglichkeiten der Desaktivierung angeregter Moleküle (siehe Jablonski-Diagramm [14], in Abbildung 2), d.h. nicht alle Moleküle geben ihre Energie in Form von Fluoreszenz ab.



**Abbildung 2:** Jablonski-Diagramm [15].

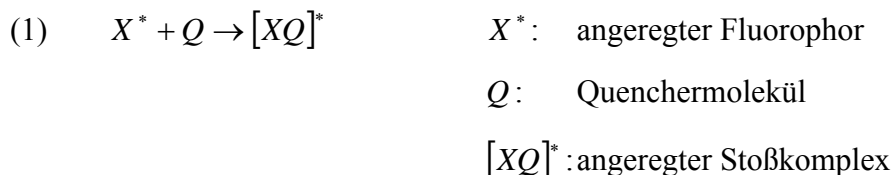
Die durch Absorption erfolgte Anregung vom elektronischen Grundzustand  $S_0$  in die verschiedenen Schwingungszustände des ersten elektronisch angeregten Zustandes  $S_1$  findet nach dem Franck-Condon Prinzip [16] sehr schnell in ca.  $10^{-15}$  s statt („Senkrechtübergang“). Von dort erfolgen verschiedene Relaxationsprozesse, die miteinander konkurrieren.

Als erstes geben die angeregten Moleküle ihre überschüssige Energie durch Stöße mit den umgebenden Molekülen ab und gelangen so in den untersten Schwingungszustand des ersten elektronisch angeregten Zustandes  $S_1$  ( $v'=0$ ). Dieser Prozess wird als innere Umformung (engl. Internal Conversion, IC) bezeichnet. Vom Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Zustandes kann ebenfalls über Internal Conversion eine strahlungslose Relaxation in den elektronischen Grundzustand erfolgen. Dieser Prozess erfolgt mit einer durchschnittlichen Zeitdauer von  $10^{-8}$  s deutlich langsamer als die Relaxation innerhalb des ersten angeregten Zustandes. Denn die zu überwindende Energiedifferenz zwischen dem  $S_1$  und  $S_0$  Zustand ist viel größer als die schwingungsbedingte Energiedifferenz innerhalb des ersten elektronisch angeregten Zustandes.

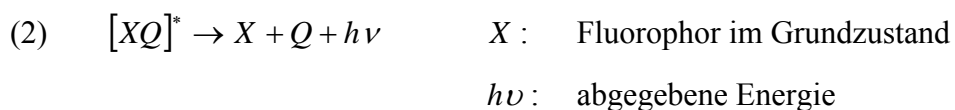
Aus dem  $S_1$  ( $v'=0$ ) Zustand sind noch weitere in den Grundzustand führende und mit der spontanen Fluoreszenz konkurrierende Desaktivierungsprozesse möglich. So wird z.B. während des sogenannten Quenchvorganges die Energie des angeregten Moleküls auf



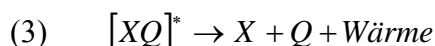
benachbarte Moleküle z.B. durch Stöße übertragen [17]. Dabei geht der Fluorophor kurzzeitig einen Stoßkomplex mit dem Quencher-Molekül ein:



Der gebildete Stoßkomplex hat eine geringere Energie als der ursprünglich angeregte Fluorophor und emittiert damit auch bei größeren Wellenlängen:



Es kann allerdings auch zu einer teilweise oder vollständigen Unterdrückung der Fluoreszenz kommen, wobei Energie strahlungslos abgegeben wird:



Damit es zur Bildung des Stoßkomplexes kommt, müssen der Fluorophor und das Quencher-molekül innerhalb der Fluoreszenz Lebensdauer von ca.  $10^{-8}$  s zusammenstoßen, daher darf der Abstand zwischen den beiden Molekülen nicht mehr als 5 nm betragen.

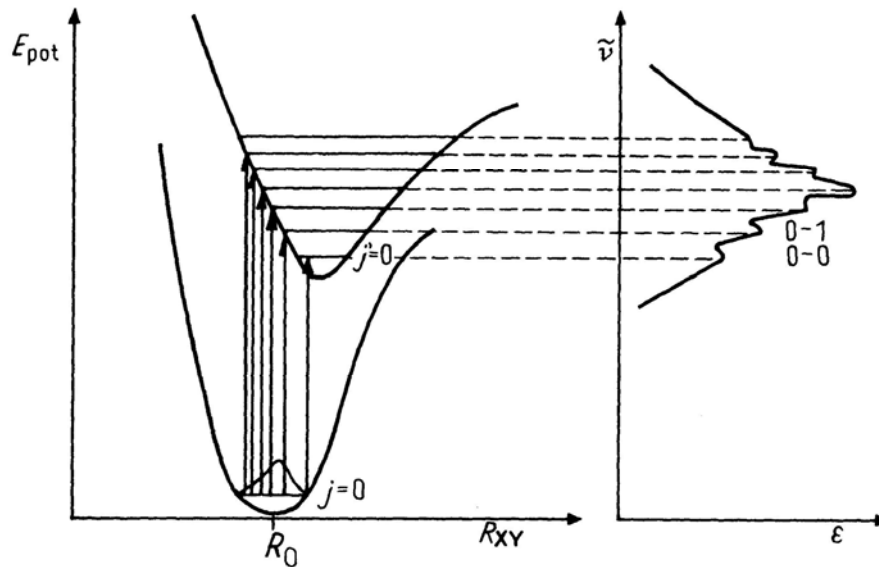
Durch einen Interkombinationsübergang (engl. Intersystem Crossing, ISC) gelangt der angeregte Fluorophor durch Spinumkehr vom Singulettzustand strahlungslos in die höheren Schwingungszustände des elektronischen Triplettzustandes  $T_1$ . Eigentlich sind Übergänge zwischen verschiedenen Multiplizitäten quantenmechanisch verboten, aber die Kopplungen zwischen den Orbital- und den Spinmagnetischen Moment sind stark genug, um den Übergang bei geringer Energiedifferenz zwischen den  $S_1$  und den  $T_1$  Zustand zu ermöglichen. Im Triplettzustand erreichen die Moleküle durch den strahlungslosen Interkombinationsübergang den Schwingungsgrundzustand. Für die Relaxation in den  $S_0$  Zustand ist wiederum eine Spinumkehr notwendig, die ebenfalls quantenmechanisch verboten ist. Daher erfolgt dieser mit einer Lichtemission verbundene Strahlungsübergang sehr langsam. Die Lichtemission vom Triplettzustand  $T_1$  in den Grundzustand  $S_0$  wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Die Phosphoreszenz ist relativ langlebig, ihre Geschwindigkeitskonstante  $k_p$  liegt meistens zwischen  $10^{-1}$  und  $10^2 \text{ s}^{-1}$ . Der Triplett Zustand ist energieärmer als der Singulett Zustand, weshalb das Phosphoreszenzlicht gegenüber dem Fluoreszenzlicht zu deutlich höheren Wellenlängen hin verschoben ist („Rotverschiebung“) [15, 18].

Ein weiterer Konkurrenzprozess zur Fluoreszenz besteht dann, wenn die Energie der Fluorophore als Anregungsenergie für eine chemische Reaktion genutzt wird. Ein Beispiel hierfür ist die Dissoziation von Naphthol [19].

Die Fluoreszenz selbst geht immer von Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten elektronischen Zustandes aus, da die Schwingungsrelaxation viel schneller ist als die Emission [20]. Bei der Emission gelangt das Molekül nach dem Franck-Condon-Prinzip in die verschiedenen Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes. Durch den Energieverlust infolge der oben beschriebenen Schwingungsrelaxation erscheint die Fluoreszenz im Vergleich zum absorbierten Licht rotverschoben [21].

### **2.2.1. Franck-Condon-Prinzip**

Das Franck-Condon-Prinzip beschreibt quantenmechanisch die Wahrscheinlichkeit von Schwingungsübergängen vom elektronischen Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand in einem Molekül unter Betrachtung von Energie und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Elektronen. Das Prinzip besagt, dass sich der Kernabstand während der Anregung nicht ändert, da die Elektronen innerhalb von  $10^{-15}$  s zwischen den verschiedenen Zuständen wechseln und eine Kernschwingungsperiode ca.  $10^{-12}$  s dauert [21]. Die Elektronenübergänge erfolgen „senkrecht“. Dabei ist derjenige Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand am wahrscheinlichsten, an dem die Maxima der Kernaufenthaltswahrscheinlichkeit direkt übereinander liegen („Senkrechtübergang“) [22]. Der wahrscheinlichste Übergang zeigt im Spektrum die größte Intensität. Übergänge in andere Schwingungsniveaus finden auch statt, sie zeigen aber im Spektrum geringere Intensitäten. Schematisch ist das Franck-Condon-Prinzip in Abbildung 3 dargestellt.



**Abbildung 3:** *Franck-Condon Prinzip* [23].

Bei Raumtemperatur befinden sich die meisten Moleküle im untersten Schwingungsniveau des Grundzustandes  $S_0$  ( $v=0$ ). Bei identischen Kern-Gleichgewichtsabständen im Grundzustand und im angeregten Zustand ist der Übergang  $S_0$  ( $v=0$ )  $\rightarrow$   $S_1$  ( $v'=0$ ) am wahrscheinlichsten und zeigt somit die intensivste Bande der schmalen asymmetrischen Gesamtbande, wo die Schwingungsfineinstruktur zu erkennen ist. Da meistens bei elektronischer Anregung Bindungen gelockert werden, sind die Kernabstände des angeregten Zustandes größer als die Kernabstände des Grundzustandes. Daher ist nicht der  $S_0$  ( $v=0$ )  $\rightarrow$   $S_1$  ( $v'=0$ ) Übergang am wahrscheinlichsten, sondern der Übergang vom untersten Schwingungsniveau des Grundzustandes in ein höheres Schwingungsniveau des ersten angeregten Zustandes. Dieser Übergang stellt dann die intensivste Bande im Spektrum dar. Außerdem wird die asymmetrische Gesamtbande durch die unterschiedlichen Kernabstände verbreitert [23] [16].

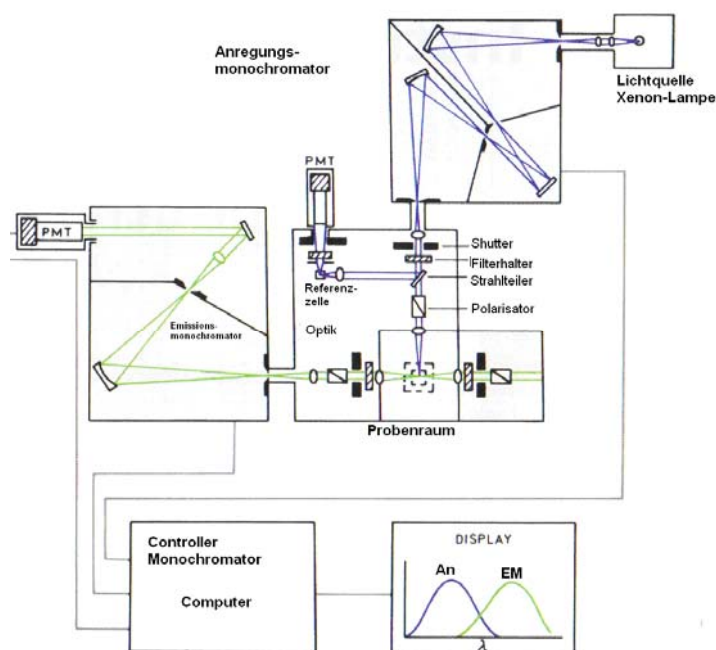
### 2.2.2. Fluorophore

Fluorophore sind Moleküle, die Licht einer bestimmten Wellenlänge absorbieren und einen Teil der absorbierten Strahlung als Fluoreszenzstrahlung wieder abgeben. Die Farbe und die Intensität des absorbierten Lichts stellt eine charakteristische Eigenschaft des Fluorophores dar. Es wird zwischen Molekülen, die Primär- und Sekundärfluoreszenz zeigen unterschieden. Fluorophore mit Primärfluoreszenz emittieren bei Anregung Fluoreszenzstrahlung ohne

weitere Präparationsschritte. Sie tritt häufig in Systemen mit vielen konjugierten Doppelbindungen z.B. in aromatischen Systemen auf [12]. Die Sekundärfluoreszenz tritt auf, wenn ein Molekül, das keine Primärfluoreszenz zeigt, mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiert wird. Anschließend zeigt es aufgrund des zugefügten Fluoreszenzfarbstoffes Fluoreszenzemission [24]. Bei Anregung mit Wellenlängen kleiner 250 nm ist fast nie Fluoreszenz zu beobachten, da die Energie dieser Strahlung so groß ist, dass die Desaktivierung der angeregten Zustände durch Prädissoziation oder Dissoziation erfolgt. Daher wird nur sehr selten Fluoreszenz aufgrund von  $\sigma^* \rightarrow \sigma$  Übergängen beobachtet. Die Emission beruht im allgemeinen auf den energieärmeren  $\pi^* \rightarrow \pi$  und  $\pi^* \rightarrow n$  Übergängen [25].

### 2.2.3. Fluorometer

Der Aufbau eines heute üblichen modernen Spektrofluorometers ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt.



**Abbildung 4:** Schematischer Aufbau eines modernen Spektrofluorometers nach [26].

Die Energiequelle ist bei den meisten Geräten eine Xenon-Lampe, da sie bei allen Wellenlängen eine hohe Intensität hat und somit universell eingesetzt werden kann. Um die Anregungs- bzw. Emissionswellenlänge auszuwählen werden Monochromatoren genutzt. Um die Aussendung von Streulicht zu minimieren, ist der Anregungsmonochromator als Doppelmonochromator ausgeführt [27]. In Laborspektrometern befinden sich außerdem sogenannte Shutter, mit denen man in den Messpausen das Anregungslicht von der Probe

abschirmen kann. Ferner befindet sich im Anregungsstrahl ein Stahlteiler, der ca. 4 % des Strahls zu einer Referenzzelle reflektiert, die eine stabile fluoreszierende Lösung enthält. Die Fluoreszenz-Intensität dieser Referenz ist proportional zur Intensität des Anregungslichtes. Mit Hilfe der Referenz können Intensitätsänderungen der Lampe ausgeglichen werden, indem die Fluoreszenzintensität der Probe durch die Intensität der Referenz dividiert wird [26].

### 2.2.4. Messmethoden

Mit den meisten modernen Fluoreszenz Messgeräten können sowohl Anregungs- als auch Emissionsspektren aufgenommen werden. Ein Anregungsspektrum beschreibt die Abhängigkeit der Emissionsintensität bei einer bestimmten Emissionswellenlänge von der Anregungswellenlänge. Im Emissionsmodus wird das Emissionsspektrum bei einer bestimmten Anregungswellenlänge gemessen [26].

Durch Messung der Fluoreszenz eines Moleküls können Aussagen über die Eigenschaften der angeregten Fluorophore wie z.B. die chemische Umgebung oder bei zeitabhängigen Messungen über die Kinetik [21] gemacht werden.

Eine weitere wichtige Messmethode in der Fluoreszenzspektroskopie ist die zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie, die auch zur Untersuchung von Mineralölen genutzt wird. Durch zeitaufgelöste Messungen mit einem Nanosekunden Puls kann die Nachweisempfindlichkeit gegenüber stationären Messungen deutlich erhöht werden [28]. Ein weiterer Vorteil der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie ist, dass zusätzlich Parameter gewonnen werden, die z.B. zur Unterscheidung zwischen Untergrund- und dem eigentlichen Messsignal herangezogen werden können, denn unterschiedliche Matrices zeigen verschieden Abklingkurven der Fluoreszenzintensität. Allerdings erfordern quantitative Auswertungen der zeitaufgelösten Spektren genaue Kenntnisse der photophysikalischen Prozesse [29]. Der Aufwand zeitaufgelöster Messungen ist im Vergleich zu stationären Messungen deutlich größer.

In den letzten Jahren wurden viele neue effiziente Messmethoden für die Fluoreszenzspektroskopie entwickelt [30]. Eine davon ist die Multiphoton-Anregung und die Multiphotonen-Mikroskopie. Dazu werden Femtosekunden Puls Laser genutzt. Diese regen Fluorophore durch Zwei-Photonen-Absorption an. Meistens sind die Laser mit einem Mikroskop gekoppelt. Wenn die Laserintensität hoch genug ist, kann ein Fluorophor gleichzeitig zwei langwellige Photonen absorbieren, um den ersten angeregten Zustand zu erreichen. Dies ist allerdings nur am Brennpunkt des Lasers der Fall [31].

Die Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie ist eine sehr empfindliche Messmethode, die aus Fluktuationen der Fluoreszenzintensität Informationen über Diffusionsprozesse gewinnt. Dabei wird durch Fokussierung des Lasers nur ein sehr kleines Volumen innerhalb der Flüssigkeit beobachtet. In diesem Volumen wird die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Zeit analysiert. Diese Schwankungen hängen von den Molekülbewegungen ab. Auch kinetische Untersuchungen lassen sich mit dieser Methode durchführen [32]. Da die Fluoreszenz-Korrelationsspektroskopie sehr empfindlich ist, können bei einem guten Signal/Rausch-Verhältnis auch Einzelmoleküle detektiert werden [33].

### 2.2.5. Fluoreszenzspektren

Wie bereits erwähnt ist das Emissionsspektrum gegenüber dem Absorptionsspektrum zu höheren Wellenlängen verschoben. Haben der Grundzustand und der angeregte Zustand die gleiche Schwingungsfeinstruktur, verhalten sich das Absorptions- und das Emissionsspektrum spiegelbildlich zueinander. Denn in diesem Fall sind die Übergangswahrscheinlichkeiten der Absorption und der Emission zu den gleichen Franck-Condon-Faktoren proportional. Das Absorptions- und das Emissionsspektrum überlappen, wo der Übergang von  $S_1$  in den Schwingungsgrundzustand  $S_0$  stattfindet.

Bei Fluorophoren in Lösung ist die Überlappung von Absorptions- und Emissionsbanden sehr groß. Ein Grund dafür sind die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Fluorophoren. Durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel wird die Lage der Energieniveaus beeinflusst, was zur Folge hat, dass einige Moleküle in unterschiedlichen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Wellenlängen absorbieren und emittieren. Dadurch kommt es zu einer Spektrenverbreiterung und der Bereich, wo Absorptions- und Emissionsspektrum überlappen vergrößert sich. Dieser Effekt ist besonders bei polaren Lösungsmitteln stark ausgeprägt. Das Dipolmoment des Grund- und des angeregten Zustandes ist oftmals unterschiedlich [34]. Daher kommt es zu unterschiedlichen Wechselwirkungen der beiden Zustände mit polaren Lösungsmittelmolekülen. Dadurch findet eine unterschiedliche Beeinflussung der Energieniveaus im Grund- und angeregten Zustand statt, was zur Folge hat, dass Übergänge in den Grundzustand von Absorption und Fluoreszenz nicht zusammenfallen können [15].

Lösungsmittelleffekte werden in polaren Lösungsmitteln deutlich stärker beobachtet als in unpolaren, da die Wechselwirkung der Fluorophore mit polaren Lösungsmitteln stärker ist [35]. Die Dipole des Lösungsmittels sind antiparallel zu den der Fluorophore ausgerichtet,

wodurch der energetisch günstigste Zustand hergestellt wird. Durch Lichtabsorption ändert sich das Dipolmoment der Fluorophore. Dadurch kommt es innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes zu einer Umorientierung der Lösungsmittel Dipole, was den  $S_1$ -Zustand durch Energieabsenkung stabilisiert. Nach Fluoreszenzemission befindet die Ausrichtung und Stärke der Dipole wieder im ursprünglichen Zustand, allerdings sind die Lösungsmittelmoleküle dazu nicht energetisch günstig orientiert. Daher liegt der erreichte Grundzustand zunächst energetisch etwas höher als der Gleichgewichtszustand. Deshalb sind die Fluoreszenzspektren, die in polaren Lösungsmitteln aufgenommen werden, aufgrund der Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen rotverschoben. Diese Rotverschiebung nimmt mit der Polarität des Lösungsmittels zu. Diese Verschiebung wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet und hat im Allgemeinen eine Größenordnung zwischen 20 nm und 50 nm [36].

### **2.2.6. Einflussfaktoren auf die Fluoreszenz**

#### 2.2.6.1. Diverse Einflüsse

Die Fluoreszenz hängt sowohl vom Fluorophor als auch von der chemischen Umgebung ab, die die Quantenausbeute und die Lebensdauer des angeregten Zustandes beeinflussen. Beide Komponenten hängen von vielen verschiedenen chemischen und physikalischen Faktoren ab wie z.B. der Temperatur, dem pH-Wert, der Polarität, der Viskosität, der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, der Anwesenheit, Art des Quenchers usw.

Dabei muss beachtet werden, dass sich alle Faktoren auch gegenseitig beeinflussen, sodass die Änderung der Fluoreszenzintensität auf mehrere Faktoren zurückzuführen ist. So hat z.B. eine Änderung der Temperatur oft auch eine Änderung der Viskosität zur Folge [26].

#### 2.2.6.2. Temperaturabhängigkeit

Die Fluoreszenzintensität nimmt mit steigender Temperatur im Allgemeinen ab, da die strahlungslosen Prozesse wie z.B. die intramolekularen Schwingungen, die eine Abschwächung der Fluoreszenz zur Folge haben, bei höherer Temperatur verstärkt auftreten [26].

Durch die Temperaturabhängigkeit kann bestimmt werden, ob ein statischer oder ein dynamischer Quenchmechanismus vorliegt. Bei der dynamischen Fluoreszenzlöschung nimmt

mit zunehmender Temperatur der Diffusionskoeffizient und somit die Stoßzahl der Fluorophore mit den Quenchern zu, weshalb die Fluoreszenzintensität mit der Temperatur abnimmt [37]. Bei der statischen Fluoreszenzlöschung hingegen wird der gebildete Stoßkomplex durch steigende Temperaturen destabilisiert, weshalb die Fluoreszenzintensität in diesem Fall mit steigender Temperatur zunimmt.

Der bereits beschriebene Lösungsmittelleffekt ist ebenfalls von der Temperatur abhängig [38]. Bei tiefen Temperaturen ist die Bewegung und somit die Ausrichtung der Dipole langsamer. Daher kann nach Lichtabsorption die Ausrichtung der Dipole in den energetisch günstigsten Zustand nicht innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes erfolgen, wodurch die Spektren bei tieferen Temperaturen zu niedrigeren Wellenlängen verschoben sind („Blauverschiebung“) [15].

### 2.2.6.3. Einfluss der Probengeometrie auf die Fluoreszenz

Die Fluoreszenzintensität und deren spektrale Verteilung hängen von der optischen Dichte der Probe und der Probengeometrie ab. Meistens wird in einer rechtwinkligen Anordnung gemessen, wo der Mittelpunkt der Küvette mit dem Anregungslicht bestrahlt wird. Es ist aber auch möglich in anderen geometrischen Anordnungen zu messen. Wird die Probe nicht im Mittelpunkt bestrahlt, verringert sich die Weglänge der Strahlung. Dieser Effekt wird auch erreicht, indem eine Küvette mit einer geringeren Schichtdicke genutzt wird. Dadurch werden innere Filtereffekte, die bei optisch dichten oder trüben Proben auftreten, abgeschwächt [39]. Eine Bestrahlung von der Vorderseite wird durch dreieckige oder quadratische Küvetten unter Winkeln zwischen  $30^\circ$  und  $60^\circ$  realisiert. Ein Winkel von  $45^\circ$  ist dabei allerdings ungünstig, da in diesem Fall ein großer Anteil von Licht direkt auf dem Emissionsmonochromator reflektiert wird, wodurch Streulicht die Messung stören kann. Um diese Effekte auszuschließen, ist es sinnvoller den Anregungsstrahl in einem Winkel von ca.  $30^\circ$  auf die Probe zu richten. Diese geometrische Ausrichtung hat neben der kleineren Menge an störendem Streulicht den Vorteil, dass die einfallende Strahlung über einen großen Oberflächenbereich verteilt wird. Dadurch wird die Abhängigkeit von der genauen Platzierung der Küvette in der Halterung herabgesetzt. Allerdings wird auch gleichzeitig die Empfindlichkeit der gesamten Messung herabgesetzt [40], denn ein großer Teil des einfallenden Lichtes wird von der Küvettenoberfläche reflektiert.



### 2.2.7. Fluoreszenz von Öl

Öle können mit Hilfe von Fluoreszenzspektroskopie untersucht wurden. Besonders Rohöle wurden in der Vergangenheit häufig mit dieser Methode untersucht und charakterisiert, um z.B. die Verunreinigung von Wasser in Öl festzustellen [41]. Dabei sind sowohl qualitative als auch quantitative Messungen möglich. Mit Hilfe von qualitativen Messungen ist es möglich verschiedene Öle voneinander zu unterscheiden und zu identifizieren. Da verschiedene Öle anders aufgebaut sind, zeigen sie Emissionspeaks bei unterschiedlichen Wellenlängen [42] [43]. Bei den quantitativen Messungen kann z.B. der Ölgehalt in Meerwasser bestimmt werden [44]. Es ist auch möglich, die Schichtdicke eines Ölfilms quantitativ zu bestimmen. [45]. Dazu wird die Fluoreszenz des Öls bei Anregung mit einer UV Lichtquelle z.B. bei 340 nm genutzt. Daraus resultiert ein Fluoreszenzspektrum, das eine gewisse Identifikation verschiedener Öle zulässt, obwohl die Öle sehr komplex aufgebaut sind. Aufgrund der Komplexität der Öle hängt das resultierende Fluoreszenzspektrum von vielen verschiedenen Faktoren, unter anderem von der Ölschichtdicke und der Quantenausbeute ab. Daher kommt es zu einer komplexen Abhängigkeit der Fluoreszenzspektren, denn die einzelnen Faktoren beeinflussen sich gegenseitig. So steigt die Quantenausbeute, ebenso wie die Fluoreszenzintensität bei dünnen Schichten linear mit der Schichtdicke an. Mit Hilfe mathematischer Modelle ist es möglich die Quantenausbeute unabhängig von der Schichtdicke zu bestimmen. Durch eine schichtdickenunabhängige Quantenausbeute ist es möglich diesen Wert von unterschiedlichen Ölen zu vergleichen und verschiedene Öle so zu unterscheiden oder zu identifizieren. Im Allgemeinen haben schwere Öle eine niedrigere Quantenausbeute als leichte Öle. Eine Ölschichtdicken Bestimmung auf Oberflächen ist ebenfalls möglich [46]. Dieses wurde bisher hauptsächlich in Laborversuchen z.B. auf einer Meereswasseroberfläche durchgeführt. Dazu wurde die Fluoreszenz von verschiedenen Ölen bei unterschiedlichen Laserwellenlängen von verschiedenen Puls-Lasern untersucht. Bei der Probenpräparation wurden in Benzol gelöste Ölfilme auf die Wasseroberfläche aufgebracht. Auf dem Grund des mit Wasser gefüllten Glasgefäßes wurde eine Edelstahlplatte gelegt, um die ungewollte Reflektion der Strahlung und die Eigenfluoreszenz des Glases best möglich zu unterdrücken, da Edelstahl im Gegensatz zu den meisten Materialien eine sehr geringe Fluoreszenz zeigt. Es wurden KrF- Laser (250 nm), XeCl-Laser (308 nm), N<sub>2</sub>-Laser (337 nm) und ein XeCl mit Stilben-3 gefärbter Laser (420 nm) verglichen. Fünf verschiedene Rohöle wurden untersucht, die alle ein Fluoreszenzspektrum im kurzwelligen UV- Bereich zeigen. Um dünne Ölfilme unterhalb von

1  $\mu\text{m}$  messen zu können wurden mehrere Laserpulse am Detektor integriert, um das elektronische Rauschen aus der Ausleseelektronik zu minimieren. Bei dicken Ölfilmen ist der Detektor schon nach wenigen Pulsen gesättigt, daher wird in diesem Fall jeder Laserpuls einzeln am Detektor integriert. Durch mathematische Akkumulation ist es möglich Daten zu erheben, die von der Anzahl der integrierten Pulse unabhängig sind. Ein weiteres Problem das bei der Messung von dünnen Ölschichten auftritt besteht darin, dass der Beitrag der Fluoreszenz des Hintergrundes, bei Abnahme der Quantenausbeute der Ölfluoreszenz, zunimmt. Aufgrund der verwendeten Messanordnung mit der direkten Integration am Detektor ist es möglich Ölfilme bis zu 0,01  $\mu\text{m}$  zu messen. Die in [46] fünf untersuchten Öle zeigen leichte Unterschiede in ihren Emissionsspektren, aber starke Unterschiede in ihrer Quantenausbeute, also auch in ihrer Fluoreszenzintensität. Im allgemeine nimmt die Fluoreszenzintensität des Öls bei dünneren Ölschichten ab, sodass sich die Frage stellt, bis zu welchen Schichtdicken eine ausreichende Fluoreszenzintensität vorhanden ist. Die Anregungswellenlänge, also die Wellenlänge des verwendeten Lasers hat ebenfalls einen Einfluss auf die Quantenausbeute der Fluoreszenz, was besonders gut bei dünnen Ölfilmen beobachtet werden kann. Um eine genauere Aussage über den Einfluss des Lasers bei dünnen Schichtdicken machen zu können, wurde die Anzahl der durch Fluoreszenz emittierten Photonen bei unterschiedlichen Ölfilmdicken in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge gemessen. Dabei stellte sich heraus, dass bei höheren Schichtdicken die Anzahl der emittierten Photonen bei Anregung mit langwelligen Lasern größer ist, da bei kurzwelliger Anregung der Anteil an absorbiertem Licht zunimmt. Bei dünnen Schichten hingegen ist eine Anregung mit einem kurzwelligen Laser effizienter. Mit dem XeCl-Laser (308 nm) könne dicke und dünne Ölschichten erfasst werden. Dieser Laser wird daher als optimal angesehen.

Die Fluoreszenzspektroskopie hat den Vorteil, dass sie sehr empfindlich ist und so auch noch sehr geringe Konzentrationen und sehr geringe Schichtdicken erfasst werden können. Daher kann mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie eine Reinheitskontrolle durchgeführt werden. Z.B. werden Stahlbleche während der Umformung mit einem Schutzöl versehen, um die Reibungskraft während des Umformungsprozesses zu reduzieren. Zur Weiterbehandlung muss das Öl möglichst vollständig entfernt werden. Die entsprechende Reinheitskontrolle kann mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie durchgeführt werden. Für die Reinheitskontrolle auf veredelten Stahloberflächen werden oftmals Öle verwendet, die mit 0,01 % des Farbstoffes Lumilux gelb versehen sind. Die Methode der Fluoreszenzmikroskopie zur Reinheitskontrolle wird immer häufiger angewendet, da z.B.

ellipsometrische Messungen aufgrund der Oberflächenrauheit, wie sie z.B. in galvannealtem Stahl vorkommen, schwierig sind [47]. Die Fluoreszenzspektroskopie hat hierbei den Vorteil, dass die normalisierte Fluoreszenzintensität direkt als durchschnittliche Oberflächenbelegung gemessen werden kann und dabei unabhängig von der Homogenität der fluoreszierenden Schicht auf der Oberfläche ist. Das Signal der Infrarotspektroskopie hingegen, das bei ellipsometrischen Messungen herangezogen wird, kann nicht direkt als durchschnittliche Oberflächenbelegung gemessen werden, wenn eine inhomogene Schicht vorliegt. Denn bei der IR-Spektroskopie beinhaltet das Signal den Anteil der unbeschichteten Oberfläche des Metalls und des Öls. Bei der Fluoreszenzmikroskopie hingegen wird nur das Öl detektiert. Da die Fluoreszenzintensität mit der Ölschichtdicke ansteigt, ist es möglich mit dieser Methode die Ölschichtdicke zu bestimmen. Die Fluoreszenzintensität hängt dabei allerdings auch vom Medium ab, auf dem die Schichtdicke gemessen wird. Bei optisch dünnen Medien besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Fluoreszenzintensität, während bei optisch dichten Medien ein exponentieller Zusammenhang festgestellt werden kann [48]. Um dieses herauszufinden wurden Messungen von Ölschichtdicken zwischen 5 µm und 400 µm durchgeführt, wobei die verwendeten Öle mit einem Farbstoff in der Konzentration  $8 \cdot 10^{-4}$  mol/L markiert waren. Es wurden die Farbstoffe Pyrromethen 567 und Pyrromethen 560 verwendet, da beide Farbstoffe mit einem ND:YAG Laser (532 nm) angeregt werden können. Die Ölfilme wurden auf Quarz aufgebracht. Bei dünnen Ölfilmen stieg die Fluoreszenzintensität linear mit der Schichtdicke an. Bei Ölschichtdicken über 45 µm, also bei optisch dichten Medien konnte aufgrund der Resorption keine Linearität mehr beobachtet werden.

Die Wellenlänge der Fluoreszenzemission hängt dabei von den Komponenten ab, aus denen das Öl aufgebaut ist, denn die Fluoreszierfähigkeit einer Verbindung hängt von der chemischen Struktur ab. Besonders starke Fluoreszenz zeigen häufig aromatische Verbindungen, die oft auch in Ölen zu finden sind. Die meisten nicht aromatischen Verbindungen, wie gesättigte Kohlenwasserstoffe und auch die meisten kurzen ungesättigten Kohlenwasserstoffe zeigen keine Fluoreszenz. Nur aliphatische Ketone, Carbonsäuren und deren Ester zeigen eine schwache Fluoreszenz [24]. Dieses ist auch in [49] beschrieben. Dort wurden verschiedene synthetische Gemische von Kohlenwasserstoffen mit aromatischen Verbindungen in unterschiedlichen Konzentrationen angereichert und anschließend mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die Zusammensetzung der Gemische ist ähnlich wie in typischen Rohölen. Es konnte festgestellt werden, dass sich das Emissionsmaximum zu längeren Wellenlängen hin verschiebt, desto höher der aromatische Anteil ist. Das

Emissionsmaximum verschob sich von 440 nm zu 595 nm, während der Anteil an aromatischen Komponenten von 13 % auf 48 % erhöht wurde. Mit Hilfe dieser Ergebnisse und multivariater Auswertung ist es möglich den aromatischen Anteil in realen Rohöl Proben zu bestimmen.

Typische Korrosionsschutz- und Umformöle sind Mineralöle auf Basis von Erdöldestillaten, die zu 98 % aus einem Kohlenwasserstoffgemisch bestehen [50]. Die chemische Zusammensetzung der Mineralöle ist sehr unterschiedlich. Sie hängt zum einen sehr stark von der Herkunft des Erdöls und zum anderen von der Art des Raffinerieprozesses ab, weshalb sich die Fluoreszenz von verschiedenen Ölen erheblich voneinander unterscheiden kann. Aufgrund dieser erheblichen Unterschiede ist es nicht möglich, allgemein gültige Daten zu erheben [51]. Die Fluoreszenz von Mineralölen beruht auf den vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wobei der gesamte Anteil der aromatischen Verbindungen detektiert wird und für den jeweiligen Mineralöltyp charakteristisch ist [52]. Olefine tragen nur dann zur Fluoreszenz bei, wenn sie mehr als drei konjugierte Doppelbindungen haben [53]. Die Herstellerfirmen machen keine Aussage über die Art und das Mischungsverhältnis der zugesetzten Additive, daher kann keine genaue Aussage über ihre Wirkung auf die Fluoreszenz gemacht werden. Die Anregung der Fluoreszenz von typischen Mineralölen erfolgt im ultravioletten Spektralbereich [54].

### **2.2.8. Fluoreszenzmarker**

Um Stoffe, die keine oder nur eine sehr geringe Eigenfluoreszenz aufweisen, fluoreszenzspektroskopisch untersuchen zu können, werden sie mit einem Fluoreszenzmarker versehen. Mit Hilfe der starken Eigenfluoreszenz des Markers können anschließend qualitative und quantitative Untersuchungen durchgeführt werden.

Im Allgemeinen werden Moleküle als Marker bezeichnet, die Signale aussenden und so andere Moleküle markieren. Die Marker enthalten meist zusätzlich eine Reaktivgruppe über die sie kovalent an das zu markierende Molekül gebunden werden. Zwischen den beiden beschriebenen Gruppen befindet sich meist noch ein Spacer, der die Wechselwirkung zwischen Marker und der markierten Substanz auf ein Minimum reduziert [55].

Bei den infrage kommenden Markern muss die Kupplung der Reaktivgruppe an die zu markierende Verbindung einfach und unter milden Bedingungen möglich sein, die Fluoreszenzeigenschaft des Markers sollte konstant bleiben und sich durch die Kupplung möglichst nicht verändern. Außerdem sollten sich durch die Markierung die Eigenschaften

der zu analysierenden Substanz möglichst wenig verändern [56]. Des Weiteren sollten die Fluoreszenzmarker in der entsprechenden chemischen Umgebung eine hohe Quantenausbeute haben. Alle fluoreszierenden Verbindungen, die diese Eigenschaften erfüllen, können als Marker eingesetzt werden [57].

Fluoreszenzmarker werden heute oft in der Analytik, der Biologie und der Medizin eingesetzt. Sie eignen sich sowohl für *in-vivo* als auch für *ex-vivo* Anwendungen [58]. Beispiele für Anwendungen sind die DNA-Analytik [59] und die Fluoreszenzmikroskopie [60]. Mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie können markierte Zellen untersucht werden. Zur Markierung von biologischen Zellen kann z.B. Evans blau (rote Fluoreszenz) oder DAPI (4',6-Diamidin-2-phenylindol, blaue Fluoreszenz), die an die AT-Einheit der DNA binden verwendet werden. Durch die Verwendung entsprechender Filter, die die Emissionswellenlänge des Farbstoffes passieren lassen, können die so markierten Zellen mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie untersucht werden.

### 2.2.9. Grundlagen der Dünnschichtchromatographie

Bei der Dünnschichtchromatographie dient eine Platte als Träger der stationären Phase. Am Boden einer Trennkammer befindet sich das Lösungsmittel, das die mobile Phase darstellt. Die Probe mit dem zu trennenden Stoffgemisch wird auf die DC-Platte mit der stationären Phase aufgetragen. Anschließend wird die Platte in die Trennkammern gestellt, wo sie durch das Fließmittel aufgrund von Kapillarkräften in die stationäre Phase auf der DC-Platte eindringt. Bei der Bewegung werden die aufgetragenen Substanzen mitgenommen und durch die unterschiedlichen Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten mit der stationären Phase werden sie voneinander getrennt [61].

Aufgrund der Trennung entstehen an unterschiedlichen Stellen auf der DC Platte Substanzflecken, die optimaler Weise nicht ineinander übergehen. Die Position der Substanzflecken wird durch den Retentionsfaktor ( $R_f$ -Wert) angegeben. Er ist ein Maß für die Wanderungsgeschwindigkeit. Der  $R_f$ -Wert bezeichnet also das Fließverhältnis (engl. rate of flow). Berechnet wird er aus dem Quotienten der zurückgelegten Wegstrecke der Substanz und der Lösungsmittelfront [62], [63]:

$$(4) \ R_f - \text{Wert} = \frac{\text{zurückgelegte Wegstrecke Substanz } z}{\text{zurückgelegte Wegstrecke Lösungsmittelfront}}$$

(5) 
$$R_f = \frac{Z_s}{Z_F - Z_0}$$

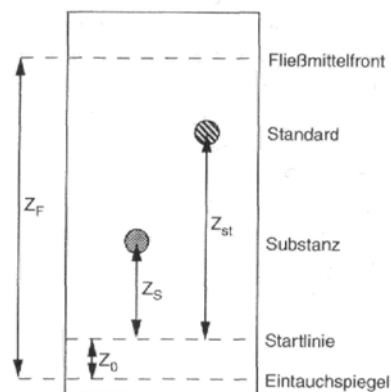
$R_f$ : Retentionsfaktor

$Z_s$ : Entfernung der Substanz vom Startfleck

$Z_F$ : Entfernung der Fließmittelfront vom Eintauchspiegel

$Z_0$ : Entfernung zwischen Eintauchspiegel und Startlinie

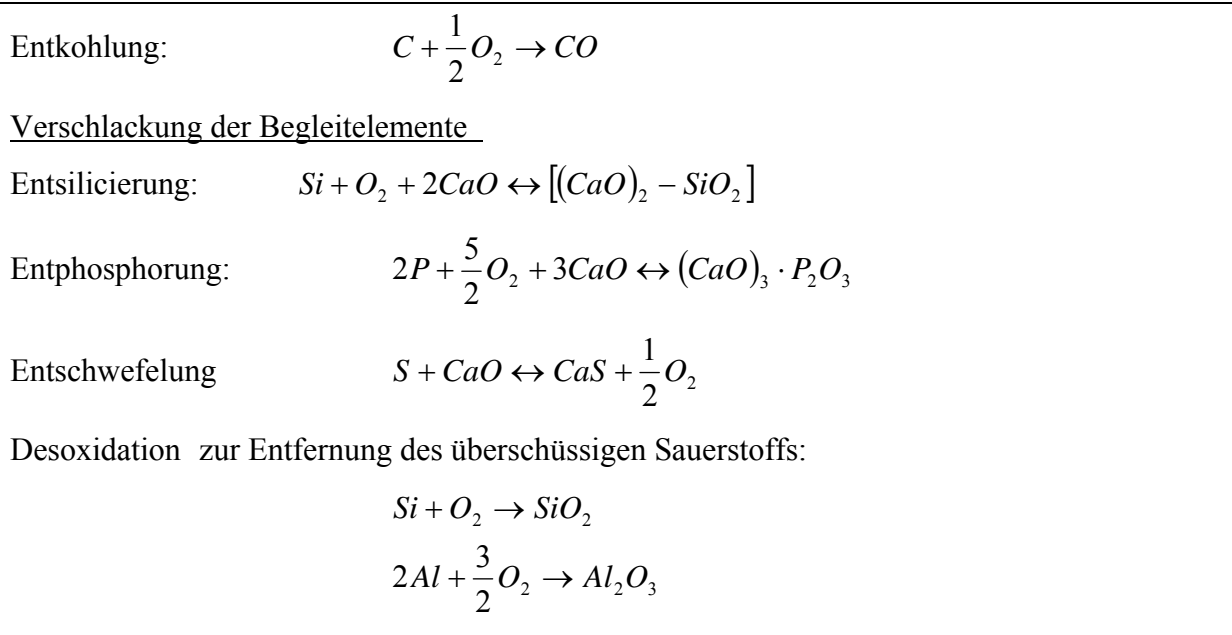
In Abbildung 5 ist die graphische Ermittlung des Retentionsfaktors aus dem Dünnschicht-Chromatogramm dargestellt.



**Abbildung 5:** Graphische Ermittlung des  $R_f$ -Wertes aus einen Dünnschicht-Chromatogramm [61].

### 2.3. Stahlerzeugung

Das im Hochofen erzeugte Roheisen muss zunächst durch den Frischeprozess gereinigt werden. Durch diesen Prozess soll der Kohlenstoffgehalt auf die gewünschten Werte gesenkt werden, denn laut Definition spricht man von Stahl, wenn der Kohlenstoffgehalt unter 2,06 % liegt. Der Gehalt von Beimengungen wird auf die gewünschten Werte reduziert, die unerwünschten Beimengungen werden möglichst komplett entfernt und die gewünschte Legierungszusammensetzung wird eingestellt. Dieses erfolgt durch eine Reihe von chemischen Reaktionen mit Sauerstoff, es laufen also Oxidationsprozesse ab. Dabei werden die Reaktionen durch die Temperatur kontrolliert. Außerdem ist aufgrund der unterschiedlichen Affinitäten der verschiedenen Beimengungen zum Sauerstoff die Reihenfolge der chemischen Reaktionen entscheidend. Die Schmelzföhrung erlaubt eine Kontrolle der Reaktionen in die gewünschte Richtung. Folgende Reaktionen laufen beim Frischeprozess vorwiegend ab:



**Abbildung 6:** Reaktionen beim Frischeprozess [64].

Nach diesem Verfahren muss der Stahl noch nachbehandelt werden, dabei wird die Sekundärmetallurgie angewendet, um die Qualität des Stahls weiter zu erhöhen. Bei diesem Verfahren werden die Reaktionen des Frischeprozesses nochmals unter optimierten Bedingungen durchgeführt, um die unerwünschten Bestandteile im Stahl weiter zu minimieren. So ist es z.B. möglich einen Schwefelgehalt von weniger als 0,002 ‰ zu erreichen.

Der fertige Stahl wird durch Vergießen in bestimmte Formen, Maße und Gewichte gebracht. Dazu wird heute meist die kontinuierliche Technik des Stranggießens verwendet, die das Gießverfahren gegenüber dem früheren diskontinuierlichen Betrieb optimiert hat [65]. Beim Stranggießen gelangt der flüssige Stahl unter Ausschluss von Luft in wassergekühlte Kupferkokillen, die auch die Form des Stranges bestimmen. Die befüllte Kokille wird in senkrechte Schwingungen versetzt, damit der Stahlstrang nicht an den Wänden haftet. Der am Rand erstarrte rot glühende Strang wird vorsichtig aus der Kokille gezogen, dabei muss der Stahl so lange mit Wasser gekühlt und von Rollen abgestützt werden bis er vollständig erstarrt ist, um ein Aufbrechen zu verhindern. Nach dem vollständigen Erstarren wird der Strang durch Schneidbrenner oder Scheren in die gewünschte Größe gebracht.

Der vergossene Stahl muss noch umgeformt werden, was durch Walzen also dem Einwirken einer äußeren Kraft geschieht, die eine bleibende, plastische Formänderung bewirkt. Stahl besteht aus Kristallen mit einem bestimmten Raumgitter. Ist die von außen einwirkende Kraft so groß, dass sich die Kristalle auf den Gleitebenen verschieben, setzt die plastische Formänderung ein. Bei hohen Temperaturen ist der Widerstand geringer, sodass dieser Prozess mit einem geringen Kraft- und Arbeitsaufwand durchgeführt werden kann. Außerdem tritt eine Rekristallisation ein, wobei sich durch den Umformungsprozess zerstörte Kristalle neu bilden. Durch das Walzen wird der Stahl mit Hilfe von mehreren sich drehenden Walzen umgeformt. Die Walzen formen den Stahl dabei durch Druck um. Dieser Prozess kann also als Druckumformung bezeichnet werden. Es ist möglich dem Stahl durch das Walzen ein Profil zu geben. Dazu werden kalibrierte Walzen verwendet, die konzentrische Einschnitte in den Walzballen haben. Die Form der Kaliber richtet sich nach der gewünschten Profilform im Stahl. Diese wird in einer bestimmten Anzahl an Schritten, sogenannten Stichen, in den Stahl gewalzt [64]. Zum Schluss wird das Stahlblech zu einem Coil zusammengerollt. Der Stahl wird als Coil gelagert und zum Endverbraucher geliefert.

### **2.3.1. Beschichtung von Stählen**

Durch Reaktionen mit der Umgebung korrodiert Stahl, wodurch der Werkstoff verändert und seine Funktion erheblich beeinträchtigt wird. Daher wird der Stahl durch das Aufbringen von Schutzschichten vor Korrosion geschützt. Vor dem Aufbringen der Schutzschicht muss die Oberfläche zur besseren Beschichtung modifiziert werden. Dabei wird die Oberflächengeometrie durch Aufrauen oder Glätten verändert und die Oberfläche wird gereinigt oder aktiviert. Es ist abhängig von der Schutzschicht, wie die Oberfläche



vorbehandelt wird. Es wird zwischen temporären und langzeitigen Schutzschichten unterschieden. Die temporären Schutzschichten sind meistens dünne organische Schichten, wie Öle oder Lacke. Diese wirken nur über einen kurzen Zeitraum wie z.B. beim Transport.

Während des Betriebes werden dauerhafte Schutzschichten aufgebracht [66]. Die langfristigen Schutzschichten müssen eine Schutzdauer haben, die der Nutzdauer des zu schützenden Objektes entspricht. Dabei gibt es eine Vielzahl von Beschichtungen, die in der Praxis eine große Bedeutung haben. Es werden z.B. Kunststoffüberzüge [67] verwendet, da sie langlebig und dekorativ sind. Vor dem Aufbringen der Kunststoffschicht muss die Oberfläche vor allem von Fetten befreit werden. Zusätzlich wird die Oberfläche häufig mit einer Grundierungsschicht aus Zink und Klebeschichten versehen. Der Kunststoff, der als Pulver, Paste, Flüssigkeit oder Folie vorliegen kann, wird durch kontinuierliches Bandbeschichten aufgebracht. Die Schichtdicken liegen dabei zwischen 3  $\mu\text{m}$  und 300  $\mu\text{m}$ . Zu den klassischen anorganischen Beschichtungen, die häufig eingesetzt werden zählen Keramikbeschichtungen, die durch thermisches Zuspitzen auf der Metalloberfläche erzeugt werden. Klassische organische Schutzschichten sind z.B. Granocoat Beschichtungen.

Oft werden metallische Überzüge zum Korrosionsschutz verwendet. Dabei werden der Stahloberfläche die Eigenschaften des Aufagewerkstoffes gegeben. Das Überzugsmetall kann sowohl edler als auch unedler als der Stahl sein. Zu den unedleren Metallen zählen z.B. Zink, Cadmium und Aluminium [68]. Zum einen bilden sie eine schützende Deckschicht aus, indem bei Korrosion die unedlere Deckschicht anstelle des Stahls angegriffen wird. Die Schutzschichten besitzen ähnliche technologische und mechanische Eigenschaften wie Stahl, weshalb sie durch Umformungsprozesse nicht beeinflusst werden. Allerdings reagieren diese Beschichtungen auf manche Umwelteinflüsse. Durch Feuchtigkeit entstehen z.B. Säuren wie schweflige Säure. Diese reagiert mit der Zink Oberfläche, indem sie wasserlösliche Zinksalze bildet, die aus der Oberfläche herauslöst werden. So wird der Zinkabtrag beschleunigt. Dadurch wird der Korrosionsschutz der Schutzschicht erheblich beeinträchtigt. Auch gegenüber stark alkalischen Einflüssen sind Zinkschichten nicht beständig. Daher wird bei dieser Oberflächenbeschichtung oftmals eine Nachbehandlung durchgeführt. Dazu wird das Blech nach dem Verzinken mit einer Chrom- oder Phosphatschicht überzogen. Heute wird meistens die Phosphatierung eingesetzt, da die chromatierten Oberflächen eine geringe Menge an krebserregenden Cr(VI)-Verbindungen enthalten [69].

Eine Möglich zur Verzinkung ist das Feuerverzinken. Dabei wird der Stahl in ein Zinkbad von 450 °C getaucht, wodurch die Bildung einer spröden Hartzinkschicht vermieden

wird. Die feuerverzinkten Materialien weisen eine besonders hohe Korrosionsbeständigkeit auf. Diese Bleche werden vor allem in der Automobil- und Bauindustrie eingesetzt [64].

Beim sogenannten Galvanealing wird der Stahl mit einer Zink-Eisen-Legierung überzogen. Dafür wird der Stahl nach dem Feuerverzinken bei einer Temperatur von ca. 460 °C einer Diffusionsglühung unterzogen, wobei Zink-Eisen-Legierungsschichten aufwachsen und die darüber liegende Zinkschicht zehren. Dadurch bekommen die Bleche eine noch größere Beständigkeit gegenüber Korrosion. Anwendung findet galvanealter Stahl hauptsächlich in der Automobil- und der Haushaltsgeräteindustrie [70] [71].

Die elektrolytische Beschichtung von Stählen ist ein weiteres Verfahren, was auch industriell Anwendung findet. Mit Hilfe dieses Verfahrens können auch Stähle beschichtet werden, die nicht durch das Schmelztauchverfahren beschichtet werden können. Dabei liegen die Schichtdicken zwischen 2,5 µm und 10 µm, sie sind also geringer als bei den Schmelztauchverfahren, wo Schichtdicken zwischen 60 µm und 170 µm vorliegen. Zur elektrolytischen Beschichtung können u.a. Zink, Chrom und Kupfer benutzt werden. Elektrolytisch verzinkte Bleche finden hauptsächlich in der Automobilindustrie Anwendung. Sie haben eine gute Lagerfähigkeit, sowie gut lackierbare, matte Oberflächen.

Wie bereits oben erwähnt, werden verzinkte Oberflächen zur weiteren Behandlung oft phosphatiert [72], um sie für die Lackierung vorzubereiten, den Korrosionsschutz zu erhöhen, die Kaltumformung zu erleichtern oder die Gleiteigenschaften zu verbessern. Dabei wird auf der gereinigten Oberfläche eine Konversionsschicht aus wasserunlöslichen Metallphosphaten aufgebracht. Diese entstehen durch Reaktion des Metalls mit der Phosphorsäure, wobei tertiäre Phosphate ausgebildet werden. Diese wachsen als Phosphatschicht auf der Metalloberfläche und sind durch mechanische Verklammerung und Epitaxie fest mit dem darunter liegenden Stahl verbunden. Die Bildung der Phosphatschicht kann durch Zugabe von geeigneten Oxidationsmitteln wie z.B. Wasserstoffperoxid beschleunigt werden.

Es ist auch möglich eine verzinkte Oberfläche zu chromatieren, was wie bereits erwähnt, heute nicht mehr häufig angewendet wird. Zur Chromatierung wird die Oberfläche mit einer sauren Chrom(VI)-Chrom(III) Lösung behandelt. Die Chromatierung dient der Vorbehandlung vor Aufbringung organischer Beschichtungen, als Blankkorrosionsschutz und der Erzeugung farbiger Oberflächen. Soll ein verzinktes Blech phosphatiert werden, darf es vorher nicht chromatiert werden, da die Chromatierungsschicht die Oberfläche so stark passiviert, dass der Beizangriff gehemmt ist [73].

## 2.4. Schmieröle zum Schutz des Stahls

Trotz der metallischen Beschichtungen kommt es bei längerer Lagerung des Stahls zu Korrosion, die z.B. durch äußere Einflüsse wie saurer Regen entsteht. Daher wird ein zusätzliches temporäres Schutzöl auf dem Blech aufgebracht, um es vor diesen Einflüssen zu schützen, indem es die Oxidationsvorgänge verhindert. Bei der Weiterverarbeitung des Stahls z.B. beim Umformen wird der Stahl mechanisch stark beansprucht, wodurch es zu Rissen im Stahlblech kommen kann [74]. Dieses wird durch sogenannte Umformungsöle verhindert. Durch diese Umformungsöle wird ein Film mit geringerer Scherfestigkeit gegenüber dem Stahlblech gebildet, wodurch die Reibung vermindert wird. Solche Schutzöle werden allgemein als Schmierstoffe bezeichnet [75]. Oftmals werden Schutzöle eingesetzt, die sowohl vor Korrosion als auch vor zu starker mechanischer Beanspruchung schützen.

Schmierstoffe können in allen Aggregatzuständen vorliegen. Die in der Metallverarbeitung verwendeten Schmierstoffe liegen meistens in flüssiger oder thixiotroper Form vor. Thixotrope Schmieröle werden auch als Festschmierstoffe oder Trockenschmierstoffe bezeichnet, da sie bei Raumtemperatur einen festen Aggregatzustand annehmen. Flüssige und Trockenschmierstoffe bieten unterschiedliche Vorteile. So entfernen Flüssigschmierstoffe Ablagerungen aus dem Schmierpalt, schützen vor Korrosion und sie dichten aufeinander liegende Teile ab. Thixotrope Schmierstoffe haften gut auf der Stahloberfläche, dichten die Schmierstellen gegen äußerliche Verunreinigungen ab und verkleinern das Mischreibungsgebiet. Die Mischreibung tritt auf, wenn mindestens zwei Reibungszustände nebeneinander auftreten, meistens handelt es sich dabei um die Gleit- und Flüssigkeitsreibung [76]. Bei der Mischreibung, auch Teilschmierung genannt, sind die Gleitflächen durch einen Flüssigkeitsfilm voneinander getrennt, allerdings sind diese beiden Fläche so nahe beieinander, dass sich die Rauigkeitsspitzen der beiden Gleitflächen berühren. Dadurch wird die Kraft nicht nur durch den hydrodynamischen Druck des Flüssigkeitsfilms, sondern auch direkt von Gleitfläche zur Gleitfläche übertragen [77]. Aufgrund der Kraftübertragung von Gleitfläche zu Gleitfläche kann es zu Abtragsverschleiß kommen, was Verformen oder Reißen des Stahlblechs zur Folge haben kann. Mischreibung tritt häufig während des An- oder Abfahrens der Maschinen auf, da eine Mindestrelativbewegung der Gleitflächen überschritten sein muss, bevor sich ein für die Trennung der Oberflächen ausreichender hydrodynamischer Druck in der Flüssigkeitsschicht ausbilden kann. Da die Trockenschmierstoffe besonders gut an der Stahloberfläche haften, verkleinert sich das Mischreibungsgebiet. Ob ein Flüssig- oder Trockenschmierstoff

verwendet wird, hängt von der Art der Anwendung ab. Neben den oben beschriebenen Eigenschaften müssen Schmierstoffe noch eine Reihe von anderen Eigenschaften erfüllen. So müssen sie für die Anwendung eine geeignete Viskosität haben, sie müssen inkompressibel und scherstabil sein, sie sollen ökologisch unbedenklich sein und der Preis darf bei guter technischer Qualität nicht zu hoch sein. Aufgrund dieser Vielzahl von geforderten Eigenschaften, ist die Herstellung von Schmierstoffen ein anspruchsvoller Prozess [78] [79].

Viele Grundöle von Schmierstoffen basieren auf Mineralölen, die durch Destillation und Raffination aus Erdöl gewonnen werden. Durch Destillation werden Erdöldestillate verschiedener Viskositäten erhalten, die durch Raffination von unerwünschten Stoffen wie Harzen und sauren Verbindungen getrennt werden. Die Schwefelverbindungen dürfen dabei nicht ganz entfernt werden, da sie in den Schmierstoffen als Oxidationsinhibitoren dienen [80] [81]. Durch Einsatz von unterschiedlichen Destillaten und verschiedenen Raffinationsverfahren kann die Zusammensetzung und somit auch die Eigenschaft des Schmieröls beeinflusst werden. In den Schmierölen sind vor allem Alkane, Naphthene und Aromaten in unterschiedlichen Anteilen enthalten. Die Schmieröle werden aufgrund ihrer Zusammensetzung in drei Klassen unterteilt, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind.

**Tabelle 1:** Einteilung der Schmieröle [78].

	<b>Paraffinbasisch</b>	<b>Naphthenbasisch</b>	<b>Gemischtbasisch</b>
Paraffinischer Kohlenstoff	65 – 70 mol %	50 – 60 mol %	50 – 60 mol %
Naphthenischer Kohlenstoff	25 -30 mol %	30 – 40 mol %	25 – 35 mol %
Aromatischer Kohlenstoff	5 – 10 mol %	10 – 15 mol %	Bis 20 mol %

### 2.4.1. Additive

Die Basisöle alleine erfüllen oftmals nicht die vielen Anforderungen, die an einen Schmierstoff gestellt werden. Daher werden dem Basisöl Additive [82] zugesetzt, die für den jeweiligen Gebrauch die Eigenschaften des Schmierstoffes optimieren. Die Additive können sowohl die physikalischen als auch die chemischen Eigenschaften des Schmierstoffes selbst beeinflussen wie z.B. die Viskosität. Sie können auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalle beeinflussen und so z.B. dem Korrosionsschutz, dienen. Der Zusatz der Additive variiert zwischen einigen ppm bis hin zu 20 Gewichtsprozent [83]. Die gewünschten Eigenschaften des Schmierstoffes werden in vollen Umfang nur durch den Einsatz von verschiedenen Additiven erreicht. Da sich die Additive gegenseitig beeinflussen, muss bei der Auswahl ebenfalls drauf geachtet werden, dass die Additive keine

antagonistischen Effekte zeigen. Wünschenswert ist dagegen, dass sich die Additive gegenseitig in ihrer Wirkung unterstützen. Daher erfordert es sehr viel Entwicklungsaufwand die optimale Additivmischung für den Schmierstoff zu erhalten [84].

Es kann zwischen zwei Gruppen von Additiven unterschieden werden, die wie oben erwähnt die Eigenschaften des Grundöls verändern und solchen, die die Eigenschaften des Metalls beeinflussen. In Tabelle 2 sind wichtigsten Wirkungen von Additiven zusammengefasst.

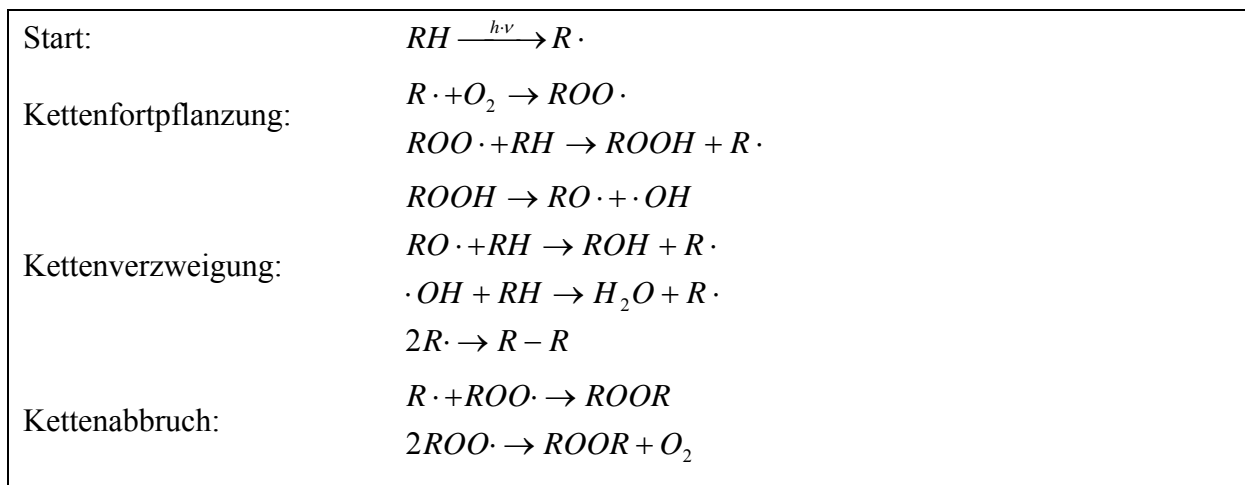
**Tabelle 2:** *Typische Schmierstoffe [84].*

<b>Additivtyp</b>	<b>Typisches Beispiel</b>	<b>Funktion</b>
Antioxidantien	Organische Zinkverbindungen	Verhinderung von Oxidation
Korrosionsinhibitoren	Phenolische Verbindungen	Verhinderung von Korrosion
Antischaumzusätze	Silicone	Verhinderung von Schaumbildung
Viskositätsindexverbesserer	Olefin Copolymere	Verringerung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität
Pourpointverbesserer	Polymethacrylate	Verbesserung des Tieftemperatur Fließverhaltens
Verschleißinhibitoren	Schwefelträger	Verhinderung von mechanischem Verschleiß
Reibveränderer	Phosphonate	Verringerung des Reibungskoeffizienten
Haftverbesserer	Polyisobuten	Verbesserung der Haftfähigkeit
Rostinhibitoren	Fettsäureamide	Schutz vor korrosiven Angriff durch Sauerstoff und Feuchtigkeit
Metalldesaktivatoren	Thiadiazole	Bildung passivierender Schutzfilme
Detergentien/Dispersantien	Metallhaltige Sulfonate	Verhütung von Lackbildung auf heißen Metalloberflächen und von Kaltschaumbildung
Festschmierstoffe	Molybdändisulfid	Vermittlung von Notlaufeigenschaften

### 2.4.2. Wirkungsmechanismus von Additiven in Schmierstoffen

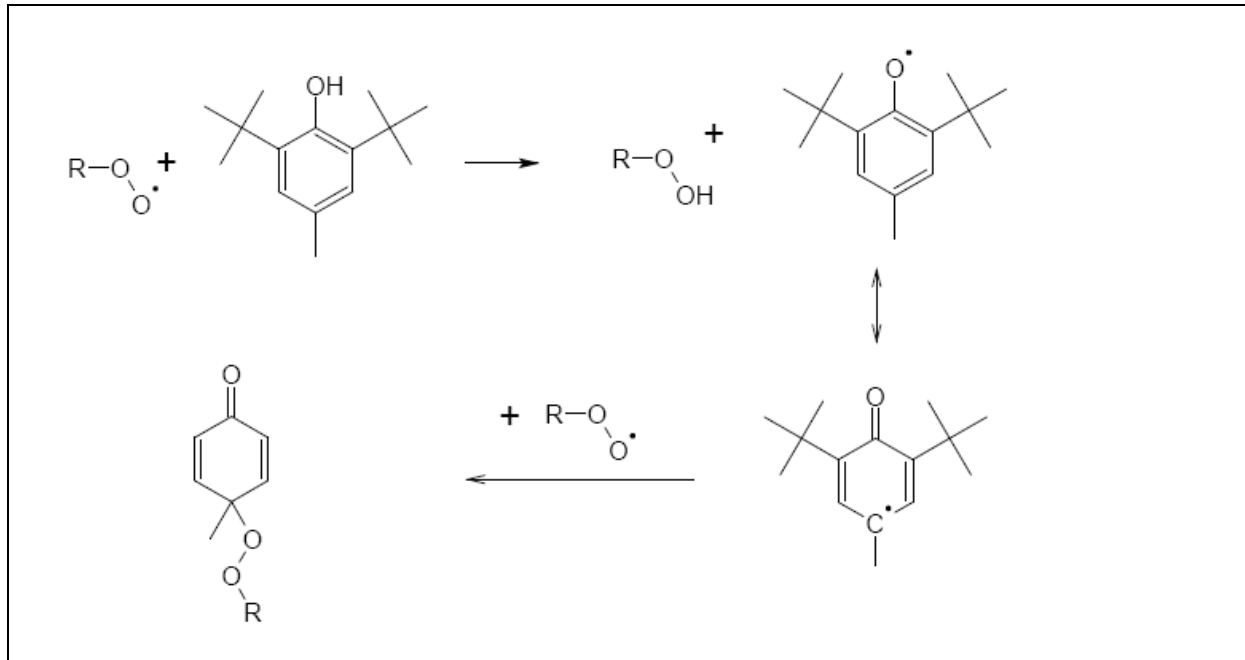
An dieser Stelle werden nur einige für die Schutzöle auf den Metallen relevante Wirkungsmechanismen näher erläutert. Eine ausführliche Beschreibung aller Wirkungsmechanismen von Additiven in Schmierstoffen ist z.B. in [83] zu finden.

Die Veränderung des Öls mit der Zeit, also die Reaktion der Komponenten mit Sauerstoff wird als Oxidation bezeichnet. Dabei reagieren die im Öl vorhandenen Alkane radikalisch mit Sauerstoff, woraus eine Veränderung des Öls resultiert. Der radikalische Reaktionsmechanismus wurde bereits 1946 geklärt [85] und ist in Abbildung 7 gezeigt.



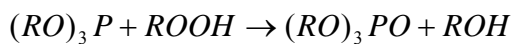
**Abbildung 7:** Mechanismus der Oxidation von Öl [84].

Dieser Prozess führt zur Ablagerung ö unlöslicher Kondensate und Polymerisate. Die zugesetzten Antioxidantien greifen in diesen Prozess ein. Sie fangen entweder die Radikale ab (primäre Antioxidantien) oder zersetzen das Hydroperoxid (sekundäre Antioxidantien). Als Radikalfänger werden häufig sterisch gehinderte Phenole oder sekundäre Amine eingesetzt, die durch Wasserstoffübertragung mit dem Radikal reagieren. Ein typisches primäres Antioxidant ist das 2,6-Di-tertbutyl-4-methyl-phenol, an dessen Beispiel die Reaktion mit einem Radikal in Abbildung 8 dargestellt ist. Die sekundären Antioxidantien enthalten oftmals Schwefel oder Phosphor in einer niedrigen Oxidationsstufe, sodass sie das Hydroperoxid reduzieren können. Abbildung 9 zeigt am Beispiel eines Phosphits bzw. von Thioethern die Reaktion mit dem Hydroperoxid.

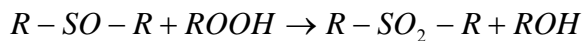
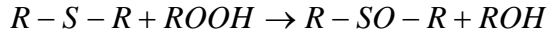


**Abbildung 8:** Reaktion von primären Antioxidantien [84].

Phosphit:



Thioether:



**Abbildung 9:** Reaktion von sekundären Antioxidantien [84].

Außer durch Sauerstoff kann der Stahl durch andere äußere Einflüsse wie z.B. Säuren oder Feuchtigkeit angegriffen werden [86]. Aufgrund dieser äußeren Einflüsse finden vielfältige chemische Reaktionen statt, durch die der Stahl angegriffen wird. Um ihn vor den unterschiedlichen Angriffen zu schützen, wird der Stahl durch an der Oberfläche adsorbierte aus dem Öl stammende Additive geschützt. Sie bestehen aus langen Alkylketten mit einer polaren Kopfgruppe, die durch physikalische oder chemische Wechselwirkung an der Metalloberfläche adsorbieren. Die Adsorptionsschicht schützt das Metall vor den unterschiedlichen Angriffen [87].

Bei der Weiterverarbeitung z.B. bei der Umformung des Stahls durch Pressen wird er mechanisch durch Druck sehr stark beansprucht. Durch entstehende zu große oder ungleichmäßige Reibung werden Flächen an der Stahloberfläche überhitzt oder beschädigt, denn durch Reibung entsteht ein fortschreitender Materialabtrag. Berühren sich zwei Metalloberflächen wird an den Berührungspunkten ein Druck von ca. 1400 MN/m<sup>2</sup> erzeugt, der dafür verantwortlich ist, dass sich die Stahloberflächen verformen bzw.

zusammenschweißen. Durch das Aufbringen eines Schmiermittels, meistens eines Öls, soll die Reibung durch bessere Gleitfähigkeit vermieden werden und außerdem soll der Stahl vor Überhitzung geschützt werden. Denn durch die Schutzschicht besteht kein direkter Kontakt zwischen den beiden Oberflächen, was den Druck auf die Stahloberfläche deutlich verringert. Dabei sind die dem Öl zugesetzten Additive von großer Bedeutung, da sie an der Metalloberfläche adsorbiert werden und so den gewünschten Schutzfilm ausbilden. Diese Additive werden entweder als EP (Extreme Pressure, Extremdruck)-Additive oder als AW (Antiwear, Antiverschleiß )-Additive bezeichnet [88]. Bei den EP/AW-Additiven wird zwischen milden und sehr reaktiven Spezies unterschieden. Die milden Additive werden im ersten Schritt an der Metalloberfläche adsorbiert und bilden erst bei Belastung chemische Reaktionsschichten aus. Der Verschleiß wird hierbei durch die Ausbildung von Oberflächenreaktionsschichten mit geringerer Scherfestigkeit als beim reinen Metall verhindert. Die sehr reaktiven Spezies hingegen bilden sofort Reaktionsschichten aus. Bei hoher Belastung werden die abgeriebenen Schichten sofort ersetzt. Wie die Reaktionsschichten aufgebaut sind hängt von vielen unterschiedlichen Faktoren wie z.B. den mechanischen Bedingungen, den verwendeten Werkstoffen und den Additiven ab. Ein Beispiel für EP/AW-Additive sind Phosphorverbindungen, wie Tricreylphosphat oder Schwefelverbindungen wie Triphenylphosphorthionat [84].

Festschmierstoffe haben sich in den letzten Jahrzehnten zu einer eigenständigen Gruppe von Schmierstoffen entwickelt. Vor allem unter extremen Bedingungen wie z.B. bei Vibrationen ist der Einsatz von den typischen Ölen nur bedingt möglich. Die Trockenschmierung kann hierbei noch sehr gut angewendet werden. Ein weiterer Nachteil der konventionellen Schmiertechnik besteht darin, dass die dem Öl zugesetzten Additive erst ab einer bestimmten Temperatur wirksam werden und bei höheren Temperaturen zerfallen. Daher ist ihr Einsatz nur in einem begrenzten Temperaturrahmen möglich. Da Festschmierstoffe unter anderen Bedingungen wirksam sind, stellen sie eine Alternative oder Ergänzung zu der konventionellen Schmierstofftechnik dar. Die Festschmierstoffe bilden an Grenzflächen temperaturunabhängige Anlagerungsschichten aus, die das Metall vor Reibungseinflüssen schützt. Allerdings ist zur Ausbildung der Anlagerungsschichten ein Mindestdruck erforderlich. Als Festschmierstoffzusätze in Ölen werden hauptsächlich Molybdändisulfid und Graphit verwendet.



### 2.4.3. Beölung

Wie bereits erwähnt, muss das Stahlblech während des Transports und der Lagerung vor Korrosion und während der Weiterverarbeitung vor mechanischer Beanspruchung geschützt werden, weshalb es mit einem Schutzöl versehen wird. Die Beölung geschieht oftmals mit Hilfe elektrostatischer Beölungsmaschinen. Dabei werden die Öle im Lagerungsbehälter auf ca. 75 °C erwärmt, um besonders die Trockenschmierstoffe fließfähiger zu machen und elektrostatisch aufzuladen. Die elektrostatisch aufgeladenen Öltröpfchen werden anschließend auf die Blechoberfläche durch einen Sprühnebel, wie er in Abbildung 10 dargestellt ist aufgebracht. Dadurch entstehen feine Öltröpfchen [89], die eine recht lange Lebensdauer haben. Um die IR-spektrometrische Bestimmung zu erleichtern, werden zum Teil nachgeschaltete Walzen zur Homogenisierung eingesetzt.



**Abbildung 10:** *Sprühnebel bei der Beölung im Stahlwerk [89].*

Wird das Schutzöl bereits bei der Stahlherstellung aufgebracht und anschließend in Coils zum Endverbraucher geliefert, ist der Schmierstoff gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Wenn Öl direkt bei der Herstellung der Stahlbleche oder bei der Weiterverarbeitung aufgebracht wird, bleiben die Tröpfchen zunächst bestehen. Beim Auftreten von Öltröpfchen und IR-spektroskopischer Vermessung kommt es zu einem erheblichen Minderbefund [90]. Man kann die Tröpfchenbildung reduzieren, indem man Walzen hinter die Beölungsmaschine schaltet und so die Schicht homogenisiert. Dieses ist aber mit einem erheblichen Zeit- und Kostenaufwand verbunden. Außerdem reicht zur Homogenisierung eine Walze nicht immer aus, sodass die Homogenisierung mit zwei Walzen erfolgen muss, was zusätzlichen Aufwand

bedeutet. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit als Alternative eine Methode zur Ölschichtdickenbestimmung mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie entwickelt.

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie kann die Ölbelegung mit einer Verfahrensstandardabweichung von ca. 0,15 g/m<sup>2</sup> bestimmt werden, was für technische Zwecke ausreichend ist. Dieser Wert für die Verfahrensstandardabweichung wurde in der vorliegenden Arbeit als „technische Vorgabe“ für die fluoreszenzspektrometrische Bestimmung der Ölbelegung übernommen. Der zu erfassende Ölbelegungsbereich liegt üblicherweise zwischen 0,8 g/m<sup>2</sup> und 2 g/m<sup>2</sup>. Quantitative prozessanalytische Methoden für die Bestimmung der Ölbelegung müssen daher eine Bestimmungsgrenze besitzen, die nicht über 0,8 g/m<sup>2</sup> liegt.

## 2.5. Grundlagen der Statistik

Jede chemische oder physikalische Messung ist zu einem bestimmten Grad fehlerbehaftet. Daher muss der Fehler für das Ergebnis abgeschätzt werden, was durch Fehlerrechnung geschieht. Liegen mehrere Messergebnisse vor, wird der Mittelwert  $\bar{x}$  als wahrscheinlichster Wert für das Ergebnis herangezogen:

$$(6) \quad \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{n}$$

$\bar{x}$  : Mittelwert der Messungen  
 $n$  : Anzahl der Messungen  
 $x_i$  : Einzelmessung

Die Standardabweichung beschreibt Schwankungen der Einzelergebnisse um den Mittelwert, sie ist ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Messungen:

$$(7) \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad s : \quad \text{Standardabweichung}$$

Für die relative Standardabweichung ergibt sich folgende Formel [91]:

$$(8) \quad s_{rel} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \% \quad s_{rel} : \quad \text{relative Standardabweichung}$$

### 2.5.1. Regressionsanalyse

Zusammenhänge zwischen einer abhängigen und einer unabhängigen Variable werden durch Regressionsanalysen beschrieben. Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um einen linearen Zusammenhang. Die Regressionsgerade hat dann folgende Form:

$$(9) \quad y = bx + a$$

$b$  : Geradensteigung  
 $a$  : y-Achsenabschnitt

a und b werden mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach Gleichung (10) berechnet:

$$(10) \quad b = \frac{Q_{xy}}{Q_{xx}} \quad Q_{xy} = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n}$$

$$Q_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}$$

$$(11) \quad a = \frac{1}{N} \cdot (\sum y_i - b \sum x_i)$$

Die Genauigkeit des ermittelten Regressionsmodells wird durch den Standardfehler (Reststandardabweichung) ausgedrückt. Sie beschreibt die Streuung der Werte in y-Richtung um die Regressionsgerade. Die Berechnung der Reststandardabweichung geschieht mit Hilfe folgender Formel [92]:

$$(12) \quad s_y = \sqrt{\frac{\sum [y_i - (b \cdot x_i + a)]^2}{N - 2}} \quad s_y: \quad \text{Reststandardabweichung}$$

Ein weiteres Maß für die Genauigkeit ist das Bestimmtheitsmaß  $R^2$ , das sich mit Hilfe folgender Formel berechnen lässt [93]:

$$(13) \quad R^2 = \frac{n(\sum XY) - (\sum X) \cdot (\sum Y)}{\sqrt{[n \sum X^2 - (\sum X)^2] \cdot [n \sum Y^2 - (\sum Y)^2]}} \quad R^2: \quad \text{Bestimmtheitsmaß}$$

Die Werte für das Bestimmtheitsmaß liegen zwischen 0 und 1. Ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 1$ <sup>1</sup> bedeutet, dass in der gefundenen Anpassung keine Fehler vorhanden sind [94].

Meistens wird in der Analytik das Signal auf der y-Achse und die Konzentration auf der x-Achse aufgetragen, da man davon ausgeht, dass der Analysenfehler im Wesentlichen durch das Rauschen des Signals bestimmt wird. Dann ist die Geradensteigung b ein Maß für die Empfindlichkeit der Methode. Im hier vorliegenden Fall werden die Ölbelegung (in g/m<sup>2</sup>) auf der y-Achse und das Fluoreszenzsignal auf der x-Achse aufgetragen. Dies hängt mit der Herstellung der Standards zusammen. Das Öl wird auf der Oberfläche des Probenbleches mit einem fusselfreien Papiertuch verteilt. Dies führt zu Inhomogenitäten des entstehenden Ölfilms, die direkt in die Messung eingehen und damit den Analysenfehler

---

<sup>1</sup>  $R^2 = 1$  wird in der Praxis niemals erreicht, da bei jeder Art von Messung ein gewisses Rauschen unvermeidlich ist.

bestimmen. Das Rauschen im Fluoreszenzsignal ist dagegen praktisch vernachlässigbar. In diesem Fall entspricht der Geradensteigung der Kehrwert der Empfindlichkeit (inverse Empfindlichkeit) der Analysenmethode [95]. Ferner entspricht die Reststandardabweichung  $s_y$  der Verfahrensstandardabweichung des Analysenverfahrens.

### **2.5.2. Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze**

Je geringer die Analytkonzentration ist, desto schwieriger werden sowohl qualitative als auch quantitative Nachweise. Daher ist es wichtig, die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze zu kennen. Die Nachweisgrenze bezeichnet die geringste Konzentration eines Analyten in einer Probe, die noch detektiert, aber nicht mehr quantifiziert werden kann. Die Bestimmungsgrenze bezeichnet die geringste Konzentration eines Analyten in einer Probe, die noch mit der geforderten Genauigkeit quantifiziert werden kann. An den beiden Definitionen ist zu erkennen, dass die Bestimmungsgrenze immer über der Nachweisgrenze liegt. Die Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze wird in der vorliegenden Arbeit in Anlehnung an die DIN-Norm 32645 [96] durchgeführt. In dieser DIN wird beschrieben wie diese Größen entweder nach der Leerwertmethode oder der Kalibriergeradenmethode bestimmt werden können [97]. Im vorliegenden Fall werden die Nachweis- und Erfassungsgrenze nach der Leerwertmethode, die Bestimmungsgrenze hingegen mit der Kalibriergeradenmethode ermittelt.

#### **Ermittlung der Bestimmungsgrenzen nach der Kalibriergeradenmethode**

Bei der Kalibriergeradenmethode müssen folgende Bedingungen erfüllt sein [96]:

- es muss eine lineare Kalibrationsfunktion vorliegen
- die einzelnen zur Kalibration genutzten Standards müssen unabhängig voneinander hergestellt worden sein
- der Arbeitsbereich sollte nach Möglichkeit die Bestimmungsgrenze einschließen

Wie bereits erwähnt, ist der Hauptfehler der Kalibration auf Inhomogenitäten des Ölfilms bei der manuellen Probenpräparation der Standards zurückzuführen. Bei einer späteren industriellen Anwendung wird die Ölbelegung punktuell auf dem Stahlblech gemessen, wodurch der Inhomogenitätenfehler entfällt. Daher wird zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze abweichend von der DIN 32645 nicht das Prognoseband, sondern das

zweiseitige Konfidenzband herangezogen (siehe Abbildung 11). Dessen obere und untere Grenze lässt sich wie folgt berechnen [97]:

$$(14) \quad y = (b \cdot x + a) \pm s_y \cdot t_{\alpha, n-2} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{Q_{xx}}}$$

$s_y$ :      Verfahrensstandardabweichung

$t_{\alpha, n-2}$ : t-Wert (zweiseitige  
Fragestellung,  $\alpha = 0,05$ )

$n$ :      Anzahl der Kalibrierstandards

Der Analysenfehler  $\Delta y$  entspricht der halben Breite des Konfidenzbandes und ist gemäß Gleichung (14):

$$(15) \quad \Delta y = s_y \cdot t_{\alpha, n-2} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{Q_{xx}}}$$

Die Bestimmungsgrenze ist so definiert, dass der relative Analysenfehler  $\frac{\Delta y}{y}$  einen Wert von

$\frac{1}{k}$  nicht übersteigen soll, wobei im Allgemeinen  $k = 3$  gesetzt wird, was einer maximalen relativen Messunsicherheit von 33,3 % entspricht [98],[99]. An der Stelle der Bestimmungsgrenze gilt also:

$$(16) \quad \frac{\Delta y_{BG}}{y_{BG}} = \frac{1}{k} \quad y_{BG} : \text{Bestimmungsgrenze}$$

$$(17) \quad y_{BG} = k \cdot \Delta y_{BG}$$

Durch Einsetzen von Gleichung (15) in Gleichung (17) erhält man:

$$(18) \quad y_{BG} = k \cdot s_y \cdot t_{\alpha, n-2} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_{BG} - \bar{x})^2}{Q_{xx}}}$$

Durch Auflösen von  $x_{BG}$  nach  $y$  in Gleichung (18) ergibt sich:

$$(19) \quad y_{BG} = k \cdot s_y \cdot t_{\alpha, n-2} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\left(\frac{y_{BG} - a}{b} - \bar{x}\right)^2}{Q_{xx}}}$$

Durch Umformen von Gleichung (19) ergibt sich:

$$(20) \quad y_{BG} = k \cdot s_y \cdot t \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(y_{BG} - \bar{y})^2}{b^2 \cdot Q_{xx}}} \quad \kappa = k \cdot s_y \cdot t$$

Gleichung (20) kann in eine gemischt quadratische Gleichung nach  $y_{BG}$  umgeschrieben werden, wobei sich folgendes Ergebnis für  $y_{BG}$  ergibt:

$$(21) \quad y_{BG}^2 = \kappa^2 \cdot \left( \frac{1}{n} + \frac{y_{BG}^2 - 2\bar{y} \cdot y_{BG} + \bar{y}^2}{b^2 \cdot Q_{xx}} \right)$$

Nach Multiplikation mit dem Hauptnenner ergibt sich:

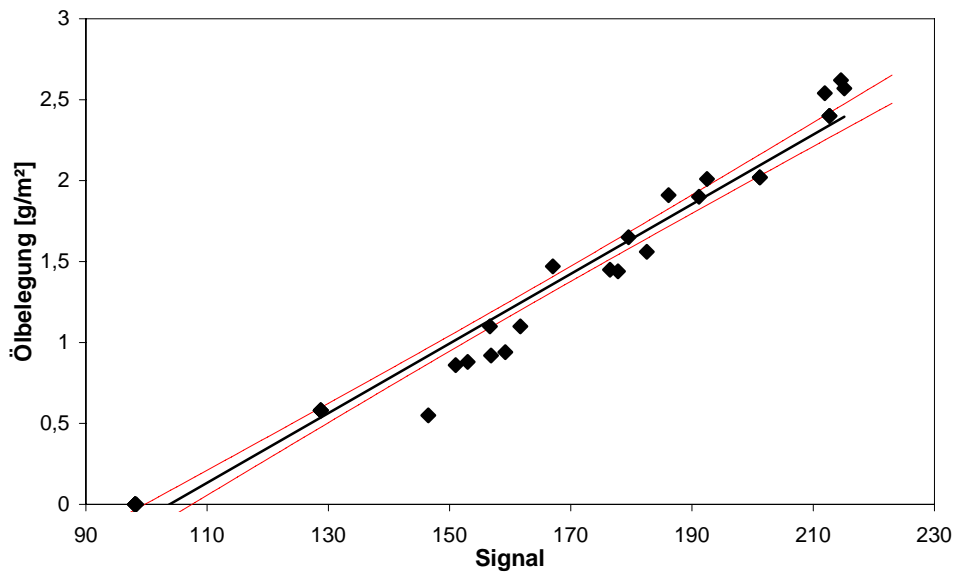
$$(22) \quad n \cdot b^2 \cdot Q_{xx} \cdot y_{BG}^2 = \kappa^2 \cdot b^2 \cdot Q_{xx} + n \cdot \kappa^2 \cdot y_{BG}^2 - 2n\kappa^2 \cdot \bar{y} \cdot y_{BG} + n \cdot \kappa^2 \cdot \bar{y}^2$$

Bringt man alle Terme von Gleichung (22) auf die linke Seite, so ergibt sich:

$$(23) \quad y_{BG}^2 \cdot n \cdot (b^2 \cdot Q_{xx} - \kappa^2) + 2n \cdot \kappa^2 \cdot \bar{y} \cdot y_{BG} - \kappa^2 \cdot (b^2 \cdot Q_{xx} + n \cdot \bar{y}^2) = 0$$

Gleichung (23) stellt eine gemischt quadratische Gleichung mit folgender Lösung dar:

$$(24) \quad y_{BG} = \frac{-\zeta + \sqrt{\zeta^2 + 4\varepsilon\eta}}{2\varepsilon} \quad \begin{aligned} \zeta &= 2n \cdot \kappa^2 \cdot \bar{y} \\ \varepsilon &= n \cdot (b^2 \cdot Q_{xx} - \kappa^2) \\ \eta &= \kappa^2 \cdot (b^2 \cdot Q_{xx}) + n \cdot \bar{y}^2 \end{aligned}$$



**Abbildung 11:** Kalibriergerade mit Konfidenzband.

## Ermittlung der Nachweis- und Erfassungsgrenze nach der Leerwertmethode

Für eine Reinheitskontrolle z.B. von Metalloberflächen ist es im vorliegenden Falle sinnvoll die Nachweisgrenze nicht mit Hilfe der Kalibriergeradenmethode, sondern mit Hilfe der Leerwertmethode zu bestimmen. In der Reinheitskontrolle werden Metallbleche auf Sauberkeit überprüft, denn Ölreste verursachen z.B. bei der Lackierung Haftungsprobleme [100]. Bei dieser Problemstellung ist eine genaue quantitative Analyse nicht notwendig. Zur Reinheitskontrolle wurden bereits Geräte, die mit verschiedenen analytischen Verfahren wie z.B. Raman-Spektroskopie arbeiten, entwickelt. [101].

Um die Nachweisgrenze mit Hilfe der Leerwertmethode zu bestimmen, werden Wiederholungsmessungen von Leerproben gemacht [102], indem das Fluoreszenzsignal von einem unbeölten Blech mehrfach<sup>2</sup> gemessen wurde. Damit erhält man für das Signal folgenden kritischen x-Wert:

$$(25) \quad x_{krit} = \bar{x}_L + \frac{s_y \cdot t_{\alpha, n-1}}{\sqrt{n}} \quad x_{krit}: \text{kritischer x-Wert}$$

$$\bar{x}_L: \text{Mittelwert der Leerproben}$$

$$t_{\alpha, n-1}: \text{t-Werte (einseitige Fragestellung, } \alpha = 0,05)$$

Übernimmt man für die inverse Empfindlichkeit den aus der Kalibration berechneten b-Wert, so ergibt sich für die Nachweisgrenze:

$$(26) \quad y_{NG} = (x_{krit} - \bar{x}_L) \cdot b \quad y_{NG}: \text{Nachweisgrenze}$$

Nach DIN 32645 ist die Erfassungsgrenze gleich dem zweifachen der Nachweisgrenze zu setzen. Der Grund hierfür ist folgender: Falls der wahre Gehalt der Analysenprobe gleich der Nachweisgrenze ist, so wird der Analyt nur in 50 % der Fälle detektiert. Dieser Wert erhöht sich auf 95 % für die Erfassungsgrenze.

### 2.5.3. Präzision der Standards

Wie bereits beschrieben werden die Standards manuell hergestellt, indem das Öl auf dem Blech mit einem fusselfreien Papiertuch verteilt und ausgewogen wird. Es stellt sich dafür die

<sup>2</sup> Es wurde an 9 unterschiedlichen Stellen des Bleches gemessen



Frage, wie „genau“ diese Standards sind. Die Genauigkeit wird nach GUM [103], durch die Messunsicherheit beschrieben.

Jede physikalische oder chemische Messgröße ist zu einem gewissen Grad fehlerbehaftet. Schon seit vielen Jahren wird versucht, die Genauigkeit von Messungen zu charakterisieren. Früher wurde versucht den wahren Wert einer Messung zu finden. Dieser wahre Messwert kann aufgrund von systematischen und zufälligen Fehlern nicht gefunden werden. Daher wird in der heutigen Betrachtungsweise nicht mehr versucht, den wahren Messwert zu finden, sondern es wird der Wert einer Messgröße festgelegt. Auch dabei stellt sich die Frage der Verlässlichkeit des vorliegenden Messwertes. Dies geschieht durch die Angabe der Messunsicherheit. Die Angabe der Messunsicherheit soll in einer einheitlichen, transparenten und nachvollziehbaren Weise geschehen. Daher wurden 1993 unter Leitung des Bureau Internationale des Poids et Mesures (BIPM) ein internationaler Standard zur Bestimmung der Messunsicherheit entwickelt, der Leitfaden zur Angabe der Messunsicherheit (GUM; Guide to the Expression of Uncertainty) [104] [105].

Die Messgröße wird von vielen verschiedenen Faktoren beeinflusst. Der Zusammenhang zwischen der Messgröße  $Y$  und den Eingangsgrößen  $X_i$  kann durch eine mathematische Funktion beschrieben werden.

$$(27) \quad Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$$

f:      Modellfunktion  
Y:      Messgröße  
X:      Einflussgröße

Das Messergebnis  $y$  hat nun eine gewisse Standardmessunsicherheit  $u(y)$ . Diese Größe ist von Unsicherheitsbeiträgen der Eingangsgrößen abhängig und kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$(28) \quad u(y) = \sqrt{c_1^2 \cdot u^2(x_1) + c_2^2 \cdot u^2(x_2) + \dots + c_n^2 \cdot u^2(x_N)}$$

u:      Messunsicherheit  
c:      Sensitivitätskoeffizient

Die Sensitivitätskoeffizienten berechnen sich aus den partiellen Ableitungen der Modellfunktion nach den Eingangsgrößen und beschreiben wie empfindlich das Ergebnis vom jeweiligen Eingangswert abhängt.

$$(29) \quad c_i = \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{(x_1, x_2, \dots, x_N)}$$

Die Messunsicherheit  $u$  stellt die Standardabweichung dar, wenn von einer Gaußschen Normalverteilung ausgegangen wird und ein Messwert durch mehrere unabhängige

Messungen ermittelt wurde. Die Standardmessunsicherheit wird nach folgender Formel ermittelt:

$$(30) \quad u(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$n$  : Anzahl der Messungen  
 $x_i$  : Einzelmessung  
 $\bar{x}$  : bester Schätzwert

Das Messergebnis besteht also aus zwei Teilen, dem Messwert und der Messunsicherheit, die dem Messwert beigelegt wird [106, 107].

Bei der Bestimmung der Messunsicherheit nach GUM werden also alle Faktoren, die Einfluss auf die Messgröße haben bestimmt. Die Ölbelegung der für die Kalibration verwendeten Standards wird mit Hilfe folgender Formel bestimmt:

$$(31) \quad y = \frac{G_2 - G_1}{a \cdot b}$$

$y$  : Ölbelegung [g/m<sup>2</sup>]  
 $G_2$  : Gewicht Stahlblech nach Beölung  
 $G_1$  : Gewicht Stahlblech vor Beölung  
 $a, b$  : Seitenlängen Stahlblech,  $a = 0,064$  m;  $b = 0,032$  m

Die Sensitivitätskoeffizienten der einzelnen Faktoren können durch die partiellen Ableitungen berechnet werden:

$$(32) \quad c_1 = \frac{\partial y}{\partial G_1} = -\frac{1}{a \cdot b}$$

$$(33) \quad c_2 = \frac{\partial y}{\partial G_2} = \frac{1}{a \cdot b}$$

$$(34) \quad c_3 = \frac{\partial y}{\partial a} = -\frac{1}{a^2} \cdot \frac{G_2 - G_1}{b}$$

$$(35) \quad c_4 = \frac{\partial y}{\partial b} = -\frac{1}{b^2} \cdot \frac{G_2 - G_1}{a}$$

Für die Messunsicherheit der gravimetrisch ermittelten Ölbelegung gilt damit:

$$(36) \quad u(y) = \sqrt{c_1^2 \cdot u_{G_1}^2 + c_2^2 \cdot u_{G_2}^2 + c_3^2 \cdot u_a^2 + c_4^2 \cdot u_b^2}$$

Mit  $u_{G_1} \approx u_{G_2}$  und  $u_a \approx u_b$  erhält man:

$$(37) \quad u(y) = \sqrt{\frac{2}{a^2 \cdot b^2} \cdot u_G^2 + (c_3^2 + c_4^2) \cdot u_{a,b}^2}$$

Durch Einsetzen von (34) und (35) in (37) erhält man:

$$(38) \quad u(y) = \sqrt{\frac{2 \cdot u_G^2}{a^2 \cdot b^2} + (G_2 - G_1)^2 \cdot \left( \frac{1}{a^4 \cdot b^2} + \frac{1}{b^4 \cdot a^2} \right) \cdot u_{a,b}^2}$$

Durch Umformen von Gleichung (38) ergibt sich:

$$(39) \quad u(y) = \frac{1}{a \cdot b} \cdot \sqrt{2u_G^2 + \frac{a^2 + b^2}{a^2 \cdot b^2} \cdot (G_2 - G_1)^2 \cdot u_{a,b}^2}$$

Die Messunsicherheit der Längenmessung mit Hilfe einer Schieblehre wird für Seite a und Seite b jeweils auf  $\pm 0,05 \text{ mm}$ , d.h.  $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$  geschätzt. Die Messunsicherheit der Gewichtsbestimmung ergibt sich aus der Genauigkeit der Waage. Um die Genauigkeit der Waage zu überprüfen, wurde das Stahlblech VZ 079 zehnmal hintereinander gewogen. Nach jeder Wägung wurde die Waage austariert. Von den zehn ermittelten Blechgewichten wurden der Mittelwert und die Standardabweichung gebildet. Diese Standardabweichung wird als Messunsicherheit für das Ölgewicht angesehen. Da sich die Leergewichte der Bleche nur geringfügig unterscheiden, wurde der Versuch nur mit diesem einem Stahlblech durchgeführt. Die Ergebnisse der Wägung sind in Tabelle 3 zu sehen. Bei der Wägung ergab sich eine Standardabweichung von  $\varsigma_g = 0,000057 \text{ g}$ . Dieser Wert entspricht der Messunsicherheit  $u_g$  der Gewichtsbestimmung in Gleichung (39). Durch entsprechendes Einsetzen erhält man bei Vernachlässigung<sup>3</sup> der Messunsicherheit für die Längenbestimmung:

$$(40) \quad u(y) = \frac{\sqrt{2}}{a \cdot b} \cdot \varsigma_g$$

$$(41) \quad u(y) = \frac{\sqrt{2}}{32 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot 64 \cdot 10^{-3} \text{ m}} \cdot 0,000057 \text{ g} = 0,04 \text{ g} / \text{m}^2$$

<sup>3</sup> Der Term für die Messunsicherheit der Längestimmung in Gleichung (39) war so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

**Tabelle 3:** *Messunsicherheit der Waage.*

	<b>Gewicht Blech</b>
1. Versuch	13,06425 g
2. Versuch	13,06422 g
3. Versuch	13,06428 g
4. Versuch	13,06432 g
5. Versuch	13,06425 g
6. Versuch	13,06416 g
7. Versuch	13,06433 g
8. Versuch	13,06432 g
9. Versuch	13,06430 g
10. Versuch	13,06434 g
Mittelwert	13,06428 g
$\zeta_g$	0,000057 g

Der Wert von 0,04 g/m<sup>2</sup> entspricht der Messunsicherheit der gravimetrischen Bestimmung der Ölbelegung. Wie im weiteren Verlauf der Arbeit dargelegt, liegt die Verfahrensstandardabweichung der fluoreszenzspektrometrischen Ölbestimmung zwischen 0,09 g/m<sup>2</sup> und 0,14 g/m<sup>2</sup>. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass diese relativ hohe Verfahrensstandardabweichung weder durch die Fluoreszenzmessungen – denn diese ist äußerst präzise – noch durch die Einwaage der Standards verursacht wird, denn diese hat eine Messunsicherheit, die um den Faktor 2-3 darunter liegt. Verantwortlich ist hauptsächlich die Inhomogenität der Ölschichten, bedingt durch die Herstellung der Standards. Hierbei wird das Öl manuell mit einem fusselfreien Papiertuch auf der Metalloberfläche verteilt, was sich nie in ganz perfekter Weise durchführen lässt.

### 3. Experimenteller Teil und Auswertungen

#### 3.1. Geräte und Methoden

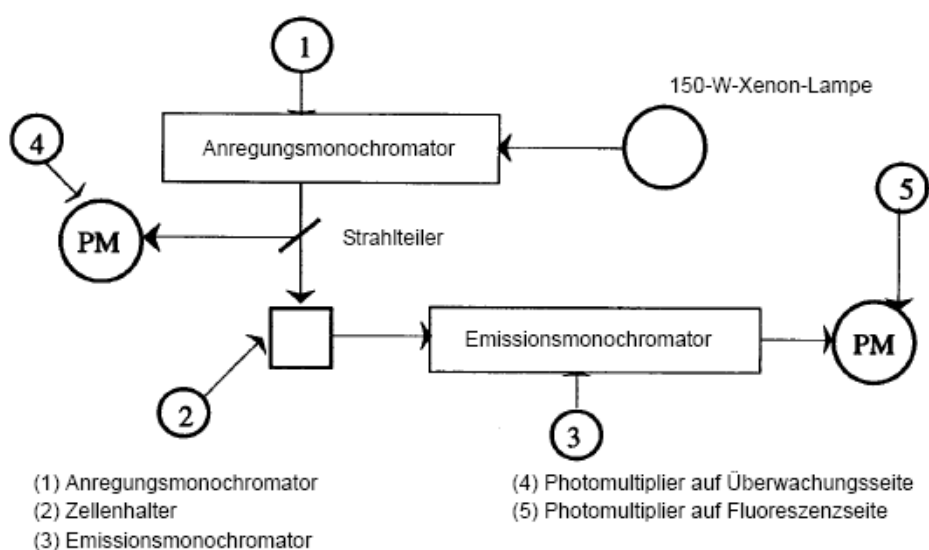
##### 3.1.1. Fluoreszenzmessungen mit einem Laborspektrometer

Die Fluoreszenzmessungen wurden mit dem Spektrofluorometer RF-5301 PC der Firma Shimadzu durchgeführt. Dieses Gerät hat folgende Spezifikationen:

**Tabelle 4:** Spezifikationen des verwendeten Laborspektrometers [108].

Lichtquelle	150 W Xenon Lampe
Wellenlängenbereich	220 nm bis 750 nm
Reproduzierbarkeit der Wellenlänge	$\pm 1,5$ nm
Spektrale Spaltbreite	1,5 nm bis 20 nm
Empfindlichkeit	„high“ oder „low“ (Verhältnis 50:1)
Scan Geschwindigkeit	Verschiedene Einstellungen möglich
Detektor	Photomultiplier

In den Probenraum kann sowohl ein Halter für eine Küvette als auch ein Feststoffprobenhalter eingesetzt werden. Die Messungen in der Küvette finden in einer 90°-Geometrie statt. Eine schematische Abbildung des Strahlengangs bei Messung mit einer Küvette ist in Abbildung 12 dargestellt.



**Abbildung 12:** Strahlengang im Laborspektrometer [108].

Mit Hilfe des Feststoffprobenhalters kann ein Stahlblech senkrecht in den Probenraum eingebracht werden. Auf dieses Stahlblech trifft das Licht aus dem Anregungsmonochromator in einem  $45^\circ$  Winkel und die reflektierte und emittierte Strahlung wird ebenfalls im  $45^\circ$  Winkel zum Emissionsmonochromator und von dort zum Detektor weitergeleitet. Der Feststoffprobenhalter mit einem typischen Stahlblech wird in Abbildung 13 gezeigt. Die als Probe verwendeten Stahlbleche eine Größe von ca. 64 mm x 32 mm und eine Dicke von ca. 1,2 mm. Aufgrund der Messgeometrie kommt es durch Reflexion zu erheblichem Störlicht, das mit entsprechenden Filtern abgeblockt werden muss. Der Messfleck auf dem Stahlblech trifft hat einen Durchmesser von ca. 9 mm.



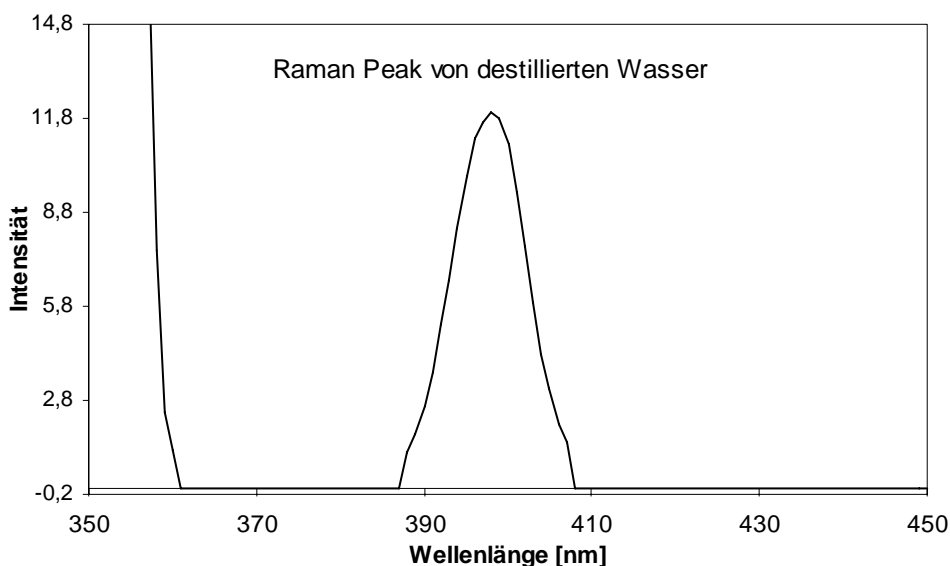
**Abbildung 13:** Feststoffprobenhalter mit Stahlblech.

Um das Gerät zu überprüfen, wird der Raman-Peak von destillierten Wassern aufgenommen, auf den das Gerät kalibriert ist. Dazu wird Wasser aus einer Millipore Anlage in einer Quarz-Küvette der Schichtdicke von 10 mm vermessen. Die Messung erfolgt bei den in Tabelle 5 beschriebenen Einstellungen:

**Tabelle 5:** Einstellung für die Messung des Raman-Peaks von Wasser.

Anregung	350 nm
Scan Geschwindigkeit	Medium
Scan Intervall	0,2 nm
Spektrale Spaltbreite	5 nm
Empfindlichkeit	High

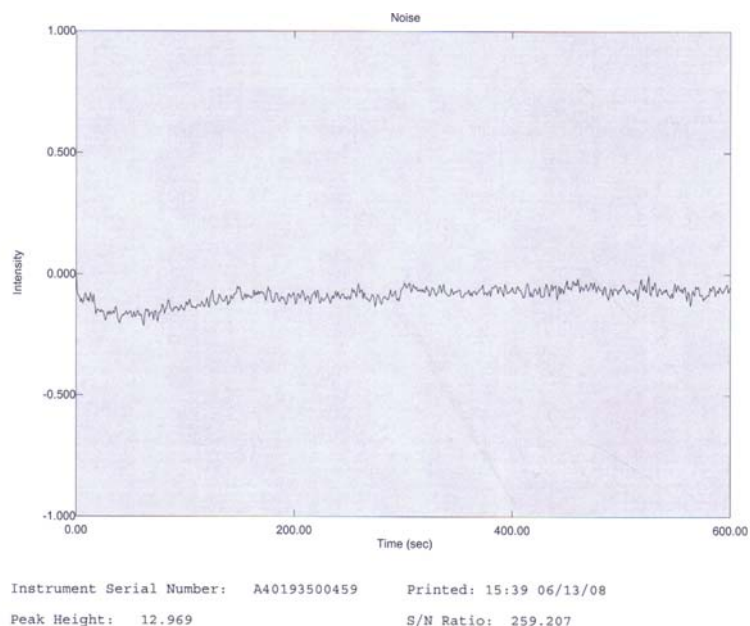
Mit Hilfe dieser Einstellungen erhielt man einen Raman-Peak, wie er in Abbildung 14 gezeigt ist.



**Abbildung 14:** *Raman-Peak von destillierten Wasser.*

Der Peak liegt bei 397,1 nm und hat eine Intensität von 12,0. Im Benutzerhandbuch des Spektrometers ist eine Lage von ca. 397 nm und eine Intensität von  $10 \pm 2$  für den Raman-Peak von Wasser beschrieben. Die Lage und die Intensität des gemessenen Wasserpeaks sind also spezifikationsgemäß. Eine Überprüfung wurde an jedem Tag vor den Messungen der Proben durchgeführt.

Außerdem wird das Signal/Rausch-Verhältnis anhand einer Wasserprobe überprüft. Dafür wird bei den oben genannten Einstellungen an der Wellenlänge des Raman-Peaks Wasser 10 Minuten kontinuierlich gemessen (siehe Abbildung 15). Das Signal/Rausch-Verhältnis sollte einen Wert über 150 haben. In dem hier gezeigten Beispiel wird ein Signal/Rausch-Verhältnis von 259 erreicht. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das Gerät auch diesbezüglich einwandfrei funktioniert. Das Signal/Rausch-Verhältnis wurde ebenfalls an jeden Tag vor den Probemessungen überprüft.



**Abbildung 15:** *Rauschen des Fluorometers.*

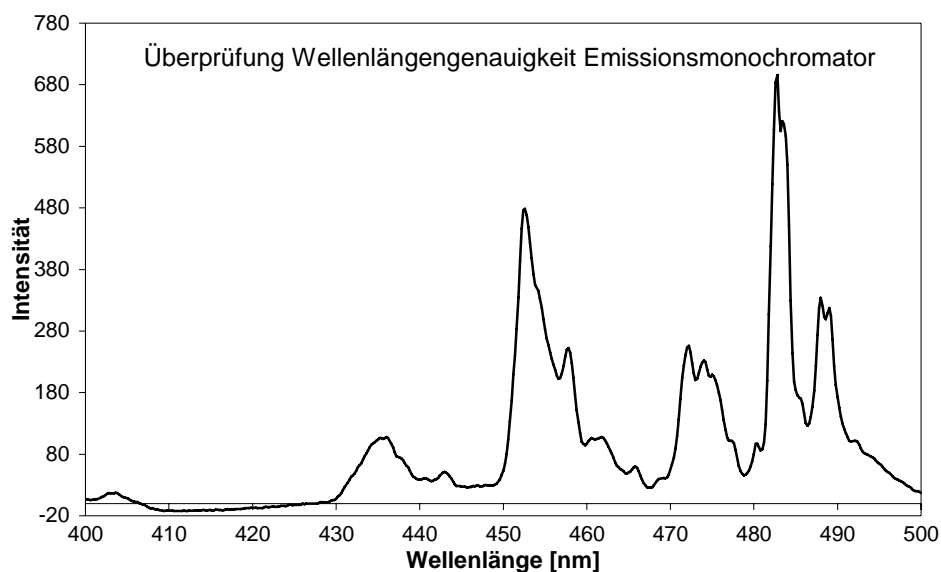
Die Wellenlängengenauigkeit des Gerätes kann zusätzlich anhand der Quecksilberlinie einer Leuchtstofflampe überprüft werden. Dazu wird der leere Probenraum des Fluorometers mit einer Leuchtstofflampe bestrahlt. Dabei wird das Fluoreszenzspektrum des Lichtes bei den in Tabelle 6 beschriebenen Parametern aufgenommen:

**Tabelle 6:** *Parameter zur Überprüfung der Wellenlängengenauigkeit des Emissionsmonochromators.*

Anregung	350 nm
Scan Geschwindigkeit	Medium
Scan Intervall	0,2 nm
Spektrale Spaltbreite	5 nm
Empfindlichkeit	Low



Es ergab sich das in Abbildung 16 gezeigte Lampenspektrum.



**Abbildung 16:** Lampenspektrum zur Überprüfung der Wellenlängengenauigkeit des Emissionsmonochromators.

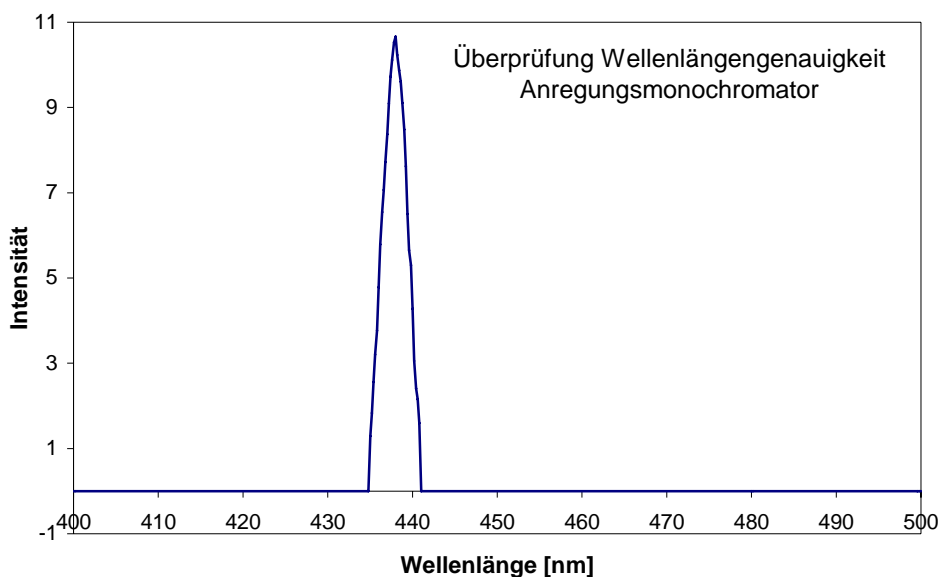
Die Quecksilberlinie der Leuchtstofflampe liegt bei  $(435,8 \pm 1,5)$  nm. Im oberen Spektrum hat die Quecksilberlinie eine Position von 436 nm. Damit ist nachgewiesen, dass der Emissionsmonochromator die erforderliche Wellenlängengenauigkeit besitzt.

Die Wellenlängengenauigkeit des Anregungsmonochromators wird durch die Aufnahme eines Anregungsspektrums ermittelt. Dazu wird eine mit Wasser gefüllte Küvette in den Probenraum gebracht und es wird bei der oben ermittelten Wellenlänge der Quecksilberlinie angeregt. Die Messungen fanden bei den in Tabelle 7 beschriebenen Geräteeinstellungen statt:

**Tabelle 7:** Parameter zur Überprüfung der Wellenlängengenauigkeit des Anregungsmonochromators.

Anregung	436 nm
Scan Geschwindigkeit	Medium
Scan Intervall	0,2 nm
Spektrale Spaltbreite Anregung	1,5 nm
Spektrale Spaltbreite Emission	3 nm
Empfindlichkeit	High

Mit der in Tabelle 7 beschriebenen Geräteeinstellung wurde das in Abbildung 17 gezeigte Anregungsspektrum gemessen.



**Abbildung 17:** *Emissionsspektrum von Wasser bei einer Anregung von 436 nm.*

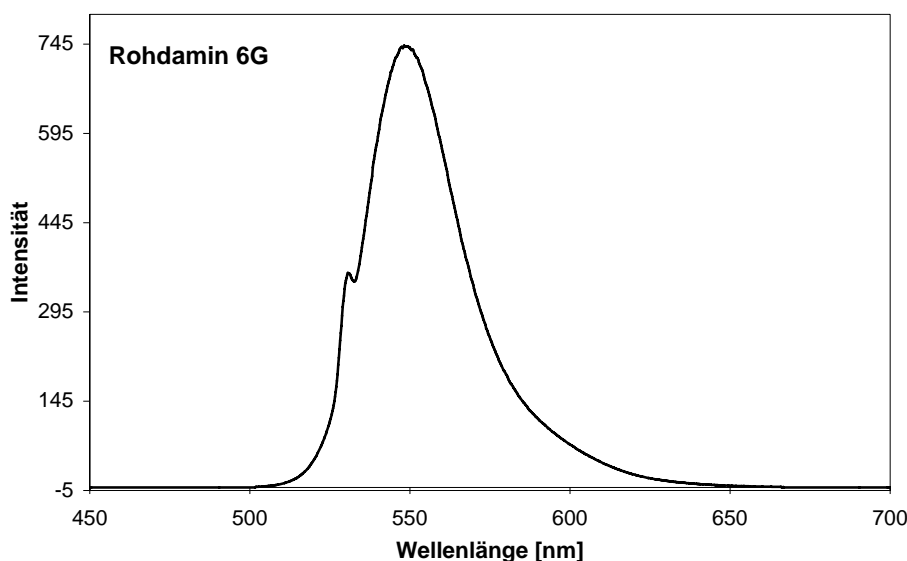
Die ermittelte Wellenlänge des Peaks sollte bei der gleichen Wellenlänge wie die Anregungswellenlänge, in diesem Fall also bei 436 nm, erscheinen. Der Anregungspeak liegt im oben gezeigten Spektrum bei einer Wellenlänge von 438 nm. Die Abweichung von 2 nm ist innerhalb des Toleranzbereiches. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Wellenlängengenauigkeit des Anregungsmonochromators ausreichend ist.

Außerdem ist es möglich, die Spezifikation des Gerätes anhand von Emissionsspektren der Substanz Rhodamin 6G zu überprüfen, denn eine Lösung dieser Substanz zeigt ein sehr stabiles und reproduzierbares Spektrum. Rhodamin 6G hat bei einer Anregungswellenlänge von 530 nm einen Emissionspeak bei ca. 550 nm [109]. Zur Herstellung einer Rhodamin 6G Lösung wurden 4,11 mg Rhodamin 6G in 4 mL Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst. 5  $\mu$ L dieser Stammlösung wurden mit 40 mL Ethanol verdünnt. Anschließend wurde ein Fluoreszenzspektrum der Lösung in einer Quarzküvette mit einer Schichtdicke von 10 mm bei Einstellungen gemäß Tabelle 8 aufgenommen.

**Tabelle 8:** Parameter zur Aufnahme des Rhodamin 6G Spektrums.

Anregung	530 nm
Scan Geschwindigkeit	Medium
Scan Intervall	0,2 nm
Spektrale Spaltbreite	1,5 nm
Empfindlichkeit	High

Bei der Messung wurde das in Abbildung 18 gezeigte Spektrum mit einem Maximum bei 550 nm erhalten.

**Abbildung 18:** Spektrum von Rhodamin 6G.

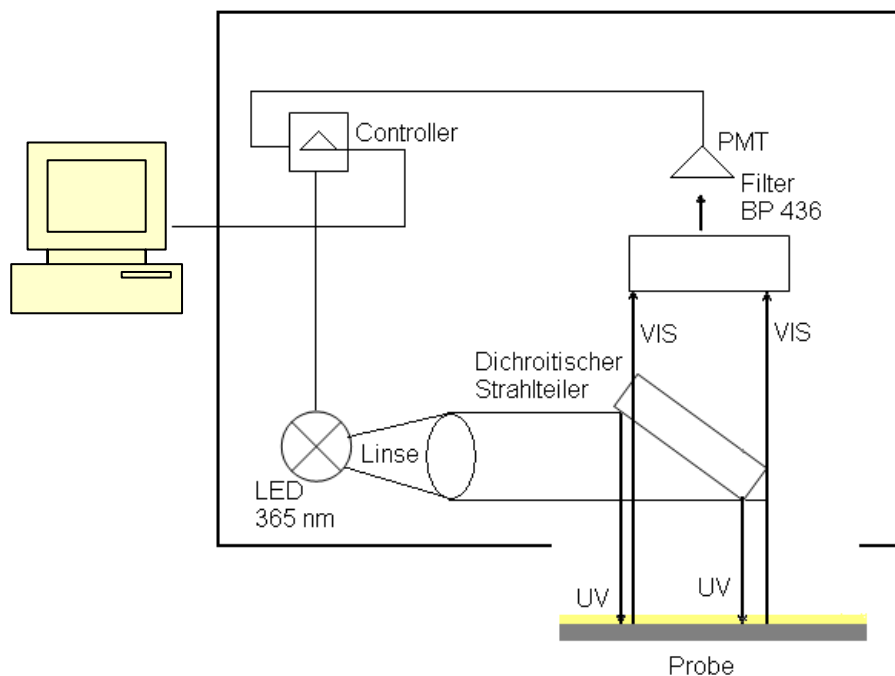
Auch dies zeigt wiederum, dass das Gerät einwandfrei arbeitet.

### 3.1.2. Fluoreszenzmessungen mit einem LED-Prozessfluorometer

Das oben beschriebene Laborspektrometer nutzt zur Anregung eine Xenon-Lampe. Es ist auch möglich Proben mit einer Leuchtdiode (LED) zum Fluoreszieren anzuregen. Messungen mit einer Leuchtdiode wurden in der vorliegenden Arbeit mit einem Prototyp eines Prozessfluorometers eines Messgeräteherstellers, das in Abbildung 19 gezeigt ist durchgeführt. Bei diesen Messungen befindet sich das Stahlblech in horizontaler Position und die Messungen erfolgen mit nahezu senkrecht einfallendem Licht. Das Messgerät wird über einen mit dem PC verbundenen Controller gesteuert. Der Strahlengang ist in Abbildung 20 dargestellt.

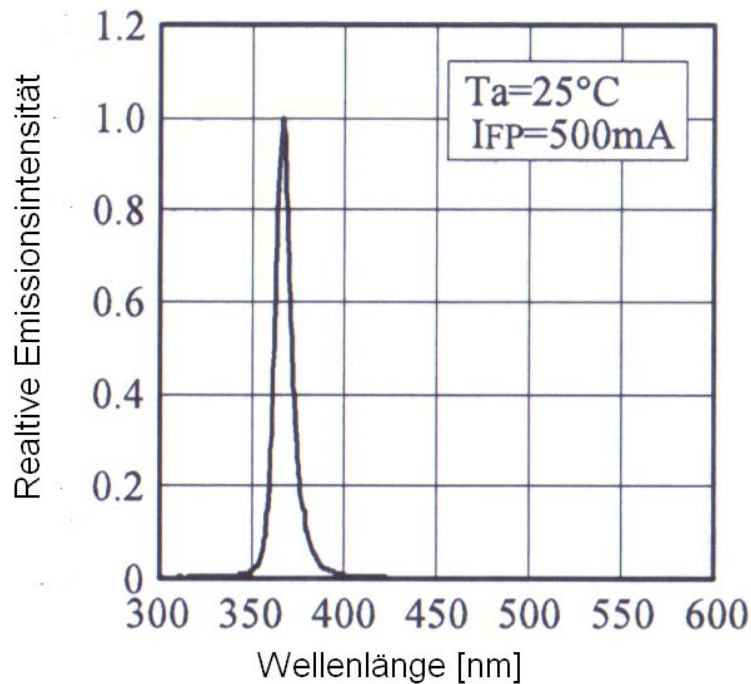


**Abbildung 19:** Prototyp des Prozessfluorometer Prototyps mit LED.



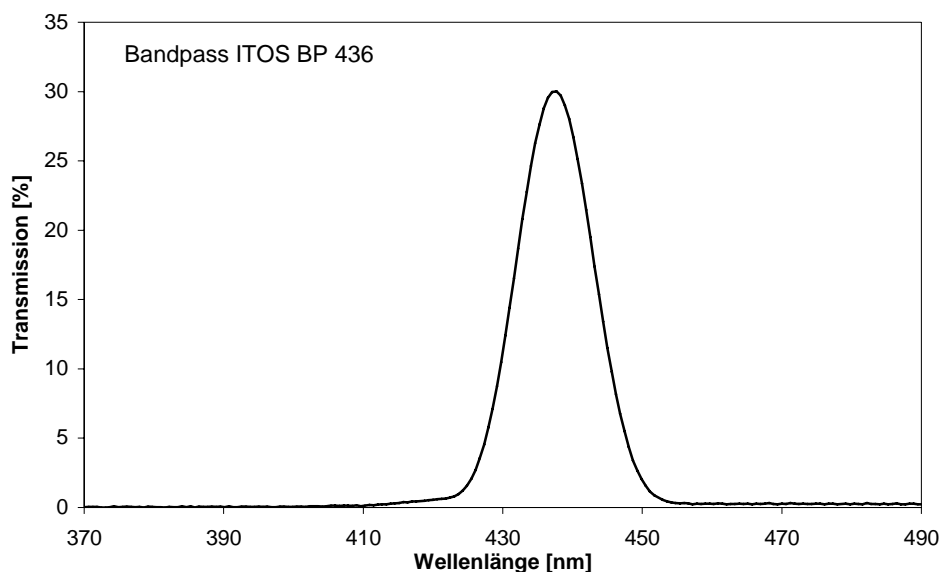
**Abbildung 20:** Strahlengang des Prozessfluorometer Prototyps mit LED.

Das hier verwendete Messgerät nutzt als Anregungsquelle die Leuchtdiode (LED) NCSU 033 A (T) der Firma Nichia, die bei 365 nm mit einer Halbwertsbreite von 13 nm emittiert ( siehe Abbildung 21).



**Abbildung 21:** Spektralcharakteristik der verwendeten Leuchtdiode [110].

Das von der Diode ausgestrahlte UV-Licht trifft auf eine Linse, die das Licht parallelisiert und auf einen dichroitischen Strahlteiler lenkt, von dem es durch Reflexion auf die Probe gerichtet wird. Das resultierende Fluoreszenzlicht wird vom dichroitischen Strahlteiler durchgelassen und trifft so auf den Photomultiplier. Ein dichroitischer Strahlteiler, oftmals auch als dielektrischer Spiegel bezeichnet, reflektiert aufgrund der durch die aufgebrachte Beschichtung hervorgerufenen Interferenzerscheinungen nur einen bestimmten Wellenlängenbereich [111] und ist auch nur in einem bestimmten Wellenlängenbereich durchlässig [112]. Der hier verwendete dichroitische Strahlteiler reflektiert das Licht einer Wellenlänge von 260 nm bis 422 nm und ist oberhalb von 403 nm durchlässig. Das durchgelassene Licht trifft auf den vor den Detektor geschalteten Bandpassfilter BP-436 mit einer Halbwertsbreite von 8 nm und einer maximalen Durchlässigkeit bei 436 nm. Die dazugehörige Filterkurve ist in Abbildung 22 zu sehen.



**Abbildung 22:** Spektralcharakteristik des Filters BP 436.

Die Empfindlichkeit des als Detektor verwendeten Photomultipliers kann über die „Control-Spannung“ beeinflusst werden. Je höher die „Control-Spannung“ ist, desto empfindlicher wird der Detektor. Anhand der „Control-Spannung“ kann also die Empfindlichkeit des Detektors verändert werden, was z.B. beim Vermessen von unterschiedlich stark fluoreszierenden Substanzen notwendig ist. Außerdem kann die Intensität des Fluoreszenzsignals durch den Verstärkungsfaktor geregelt werden. Der Verstärkungsfaktor kann zwischen 1; 2; 5; 10; 20 und 50 variiert werden.

### 3.1.3. IR-Messungen

Zur chemischen Charakterisierung der Öle wurden IR-Messungen mit einem 2000 FT-IR-Gerät der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Das Gerät hat einen DTGS-Detektor (deuteriertes Triglycinsulfat) mit einem Caesiumiodid Fenster. DTGS-Detektoren sind pyroelektrische Detektoren, die nicht gekühlt werden müssen. Bei diesen Detektoren kann die spontane elektrische Polarisationsänderung des Materials als elektrisches Signal gemessen werden [113]. Für die Messung von Flüssigkeiten wird eine beheizbare ATR-Einheit in den Probenraum des Gerätes gesetzt. Diese besitzt einen Mehrfachreflexionsdiamanten als ATR-Kristall, auf den die Probe direkt aufgebracht wird. Bei den ATR-Messungen wird der Quotient aus dem Spektrum des mit der Probe bedeckten Kristalls und dem Spektrum des leeren Kristalls (Referenzspektrum) gebildet. Dadurch werden im Probenspektrum die Eigenschaften des Diamanten und die von Wasser und Kohlendioxid kompensiert. Sowohl die

Referenzspektren als auch die Probenspektren wurden mit 32 Scans (Registrierzeit ca. 5 min) und einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

#### **3.1.4. Reflexionsmessungen**

Die Reflexionseigenschaften der Bleche wurden im sichtbaren Spektralbereich bei 432 nm mit einem Dioden-Array-Spektrometer der Firma IKS Opto Electronic zu einem Weißstandard gemessen. Zur Anregung wurde eine Wolfram-Halogen-Lampe benutzt. Es wurde ein Spectralon-Weißstandard der Firma Labsphere verwendet [114].

#### **3.1.5. Rauheitsmessungen**

Die Rauheit der Stahlbleche wurde mit Hilfe eines Tastmessgeräts PHT 3-350 der Firma Mahr bestimmt. Durch das Abtasten der Oberfläche mit einer feinen Diamantnadel über eine Länge von 12,5 mm wird die Rauheit festgestellt. Bei den Rauheitsmessungen werden verschiedene Werte betrachtet: Der Ra-Wert (Arithmetischer Mittelrauheitswert) ist das arithmetische Mittel der Absolutbeträge des Rauheitsprofils und gleichzeitig die mittlere arithmetische Abweichung der Rauheitsordinatenwerte von der Mittellinie. Der Rz-Wert (Maximale Rauheitsprofilhöhe) ist der senkrechte Abstand vom höchsten zum tiefsten Profilverlauf innerhalb der Messstrecke. Er ist ein Maß für die Streubreite der Rauheitsordinaten. Der PC-Wert (Spitzenzahl) entspricht der Anzahl der Profilverlaufregelmäßigkeiten je Längeneinheit des Rauheitsprofils. Unabhängig von der Messlänge wird sie immer auf 1 cm bezogen [115]. Bei den Stahlblechen wurden die drei oben beschriebenen Werte an fünf verschiedenen Stellen aufgenommen. Aus den fünf Werten wurde jeweils der Mittelwert gebildet. Der Mittelwert wurde für die weiteren Betrachtungen herangezogen.

#### **3.1.6. Mikroskopische Aufnahmen**

Mikroskopische Aufnahmen von den Oberflächen der Stahlbleche wurden mit dem Mikroskop SMR 100 der Firma Navitar mit den in Tabelle 9 gezeigten Parametern durchgeführt.

**Tabelle 9:** *Parameter Mikroskop.*

Wellenlänge	900 nm
Numerischer Apertur	0,67
Vergrößerung	6 x
Mikroskopobjektiv	10 x
Tubusvergrößerung	0,67 x
Tubusbrennweite	180 nm
Pixelgröße	4,4 $\mu\text{m}$

### 3.1.7. Verwendete Analysenwaage

Für die Untersuchungen wurde eine Satorius Research Analysenwaage des Typs CPA verwendet. Diese Waage hat eine maximale Belastbarkeit von 220 g und erlaubt auf 0,01 mg genaues Ablesen. Jeden Tag wurde vor den Wägungen eine Kalibration mit internen Prüfgewichten durchgeführt [116].

### 3.1.8. Verwendete Stahlproben und Öle

Die verwendeten Stahlbleche wurden von zwei großen Stahlherstellern zu unterschiedlichen Zeitpunkten hergestellt. Für die Untersuchungen im Laborspektrometer wurden sie auf eine Größe von 64 mm x 32 mm und für die Untersuchung mit dem Prozessfluorometer wurde zusätzlich ein Blech auf die Größe 148 mm x 150 mm zugeschnitten. Eine Auflistung der verwendeten Stahlbleche ist in Tabelle 10 zu finden. Diese haben wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben unterschiedliche Oberflächen. Es wird zwischen Kaltband (KB), feuerverzinkten (VZ), elektrolytisch verzinkten (EPU), elektrolytisch verzinkten und phosphatierten (EPH), Galvanealten (GV) und Granocoat (GC) beschichteten Oberflächen unterschieden.



**Tabelle 10:** *Verwendete Stahlbleche.*

Stahlblech	Oberfläche	Länge	Breite	Lieferung	Hersteller
KB 031	Kaltband	65,2 mm	32,0 mm	Dez. 2007	A
KB 033	Kaltband	63,8 mm	32,2 mm	Dez. 2007	A
KB 040	Kaltband	63,3 mm	30,7 mm	Jan. 2008	B
KB 050	Kaltband	63,3 mm	31,3 mm	Jan. 2008	B
VZ 073	Feuerverzinkt	64,2 mm	32,3 mm	Dez. 2007	A
VZ 078	Feuerverzinkt	64,2 mm	32,2 mm	Dez. 2007	A
VZ 079	Feuerverzinkt	64,1 mm	32,0 mm	Dez. 2007	A
VZ 080	Feuerverzinkt	148,2 mm	105,3 mm	Dez. 2007	A
VZ 102 U	Feuerverzinkt	64,3 mm	32,0 mm	Okt. 2008	B
VZ 110	Feuerverzinkt	63,9 mm	32,2 mm	Okt. 2008	B
VZ 111 U	Feuerverzinkt	64,2 mm	32,7 mm	Okt. 2008	B
VZ 117 U	Feuerverzinkt	64,2 mm	32,0 mm	Okt. 2008	B
VZ 126	Feuerverzinkt	63,8 mm	32,1 mm	Okt. 2008	B
EPU 009	Elektrolyt. verzinkt	63,6 mm	32,3 mm	Anf. 2007	B
EPU 020	Elektrolyt. verzinkt	63,4 mm	31,0 mm	Dez. 2007	A
EPH 030	Elektrolyt. verzinkt, phosphatiert	63,4 mm	32,1 mm	Anf. 2007	B
EPH 038	Elektrolyt. verzinkt, phosphatiert	63,8 mm	32,7 mm	Dez. 2007	A
EPH 041	Elektrolyt. verzinkt, phosphatiert	64,1 mm	32,1 mm	Dez. 2007	A
EPH 042	Elektrolyt. verzinkt, phosphatiert	64,1 mm	32,2 mm	Dez. 2007	A
GC 030	Granocoat	64,4 mm	31,1 mm	Anf. 2007	B
GC 035	Granocoat	63,9 mm	32,3 mm	Anf. 2007	B
GC 039	Granocoat	63,8 mm	32,3 mm	Dez. 2007	A
GC 045	Granocoat	64,4 mm	32,2 mm	Dez. 2007	A
GC 049	Granocoat	64,1 mm	32,0 mm	Dez. 2007	A
GV 002	Galvanealed	64,2 mm	31,8 mm	Dez. 2007	A
GV 012	Galvanealed	64,2 mm	33,2 mm	Dez. 2007	A
GV 013	Galvanealed	63,0 mm	32,0 mm	Dez. 2007	A

Es wurden typische Industrieöle verschiedener Hersteller verwendet, die in Tabelle 11 zusammengefasst sind.

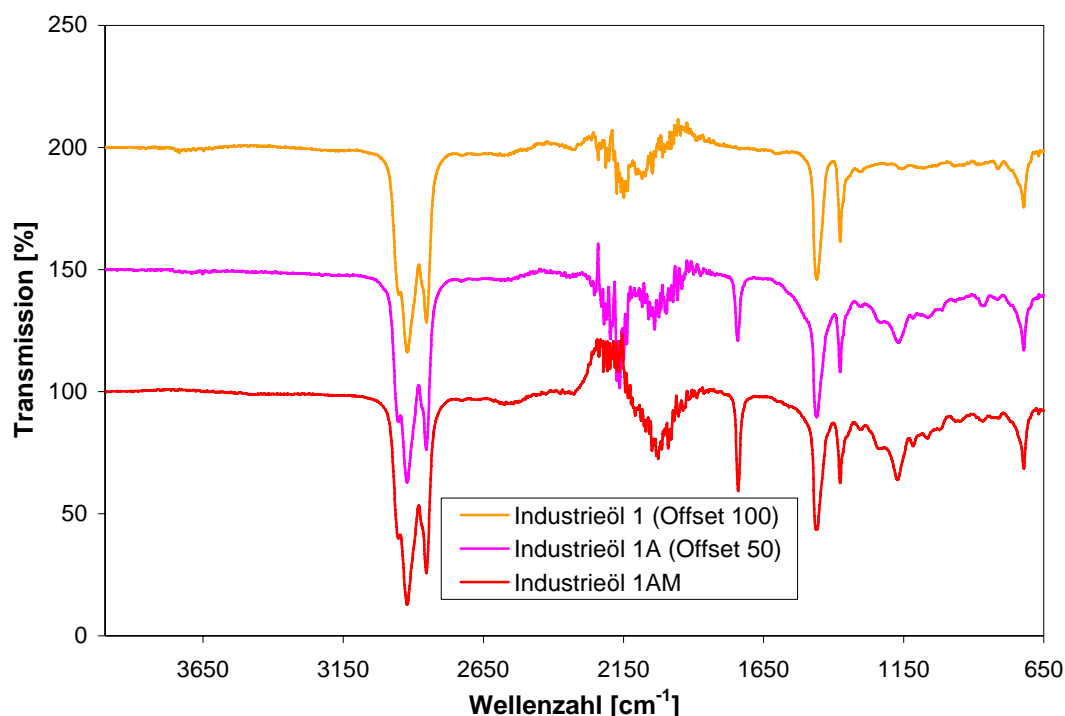
**Tabelle 11:** *Verwendete Öle.*

Industrieöl	Anwendung	Bemerkung	Anregung	Emission
Öl 1AM	Korrosionsschutz, Umformung	mit Marker, additiviert	395 nm	432 nm
Öl 1A	Korrosionsschutz, Umformung	ohne Marker, additiviert	385 nm	440 nm
Öl 1	Grundöl	ohne Marker, nicht additiviert	395 nm	440 nm
Öl 2AM	Korrosionsschutz, Umformung	mit Marker, additiviert	395 nm	432 nm
Öl 2A	Korrosionsschutz, Umformung	ohne Marker, additiviert	385 nm	440 nm
Öl 2	Grundöl	ohne Marker, nicht additiviert	350 nm	379 nm
Öl 3A	Korrosionsschutz, Umformung	ohne Marker, additiviert	395 nm	447 nm
Öl 4	Grundöl	Ohne Marker, nicht additiviert	350 nm	379 nm
Öl 4A	Korrosionsschutz, Umformung	Ohne Marker, additiviert, Öle 4 und 4A stammen aus einem identischen Grundöl	350 nm	379 nm

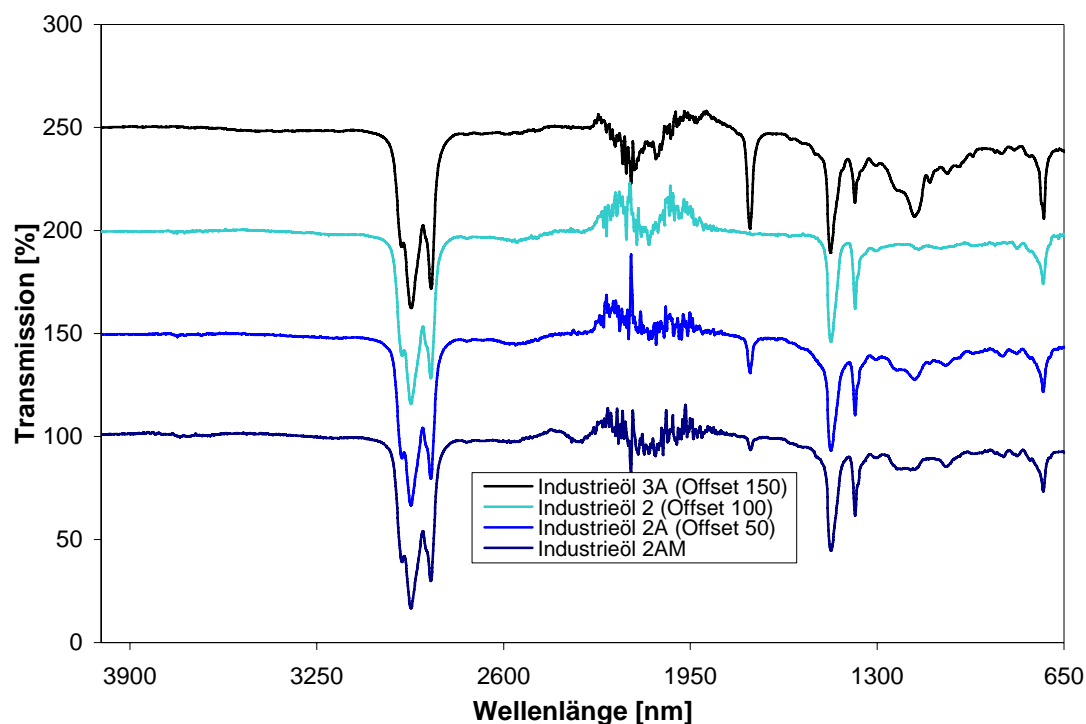
Die Zahlen 1-4 in den Bezeichnungen der Öle entsprechen 4 unterschiedlichen Öltypen. Die Öltypen 2, 3 und 4 stammen vom selben Hersteller. Die Bezeichnung 1-4 ohne Zusatz bedeutet Grundöle ohne weitere Zusätze. Gebrauchsfertig sind die Öle erst nach Additivierung (Zusatzbezeichnung „A“). Hierbei ist nicht gesagt, dass für einen bestimmten Öltyp die chemische Zusammensetzung des im additivierten Öl verwendeten Grundöls und des reinen Grundöls exakt übereinstimmen. Die zu Grunde liegenden Rohöle sind aus Erdöldestillaten hergestellt, bei denen es sich um ein Naturprodukt handelt, sodass verschiedene Chargen dieser Öle natürlichen Schwankungen unterliegen. Das Industrieöl 3A ist ein Trockenschmierstoff und verhält sich thixotrop. Ein thixotropes Öl zeichnet sich dadurch aus, dass es am Erstarrungspunkt fest wird und sich wie ein Feststoff verhält. Oberhalb des Erstarrungspunktes, bei ca. 50 °C verhält sich das Öl wie eine Flüssigkeit [117]. Bei der industriellen Anwendung wird das Öl bei ca. 60 °C auf das Blech aufgetragen. Auf

dem deutlich kühleren Blech nimmt es sofort eine Temperatur unterhalb von 50 °C an und erstarrt. Das hat den Vorteil, dass das Öl von der Blechoberfläche nicht herunter laufen kann. Die Zusatzbezeichnung „M“ bedeutet, dass dem Öl für den Zweck der fluoreszenzspektroskopischen Schichtdickenbestimmung ein Fluoreszenzmarker zugesetzt wurde. Hierbei ist nur bekannt, dass in allen Fällen der gleiche Fluoreszenzmarker verwendet wurde und dieser an die Ölmoleküle gekoppelt ist. Die Konzentration des Markers variiert in den unterschiedlichen Ölen und ist nicht bekannt. Auch die chemische Natur des Markers ist unbekannt.

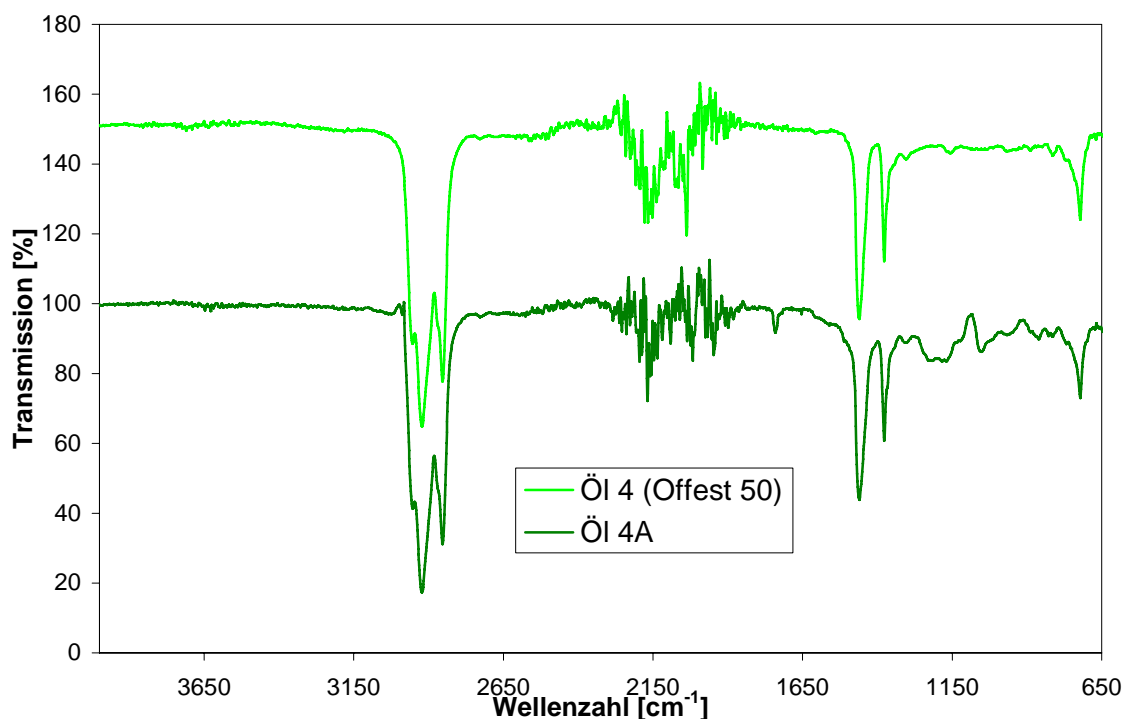
Um die Öle zu charakterisieren wurden IR-Spektren der Öle mit Hilfe der ATR-Messtechnik aufgenommen. Die Ölspektren sind in Abbildung 23 bis Abbildung 25 zu sehen.



**Abbildung 23:** ATR-Spektren der Industrieöle 1AM bis 1.



**Abbildung 24:** ATR-Spektren der Industrieöle 2AM bis 2 sowie des Industrieöls 3.



**Abbildung 25:** ATR-Spektren der Industrieöle 4 und 4A.

Die IR-Spektren der untersuchten Grundöle zeigen ein reines Kohlenwasserstoffspektrum. Es sind keine Banden von aromatischen oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu erkennen. Die Bande bei  $2920\text{ cm}^{-1}$  kann der antisymmetrischen  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingung zugeordnet werden und die Bande bei  $2850\text{ cm}^{-1}$  der symmetrischen  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingung. Die Bande

bei  $1460\text{ cm}^{-1}$  kann der antisymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung zugeordnet werden. Die Schwingungsbande bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  entspricht der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung. Die Bande bei einer Wellenzahl von  $720\text{ cm}^{-1}$  kann der  $\text{CH}_2$ -Gerüstschwingung von vier oder mehreren  $\text{CH}_2$ -Gruppen zugeordnet werden [118]. Die nicht additvierten Grundöle sind daher aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen aufgebaut. Die zusätzlichen Banden in den restlichen Ölen kommen also von den Additiven, die dem Öl zugesetzt werden. Die Bande bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  kann der Valenzschwingung der  $\text{C}=\text{O}$  Gruppe eines Esters zugeordnet werden. Die Schwingungsbande bei  $1170\text{ cm}^{-1}$  kann einer Kombination aus der  $\text{C}-\text{O}$  Gerüstschwingung und  $\text{C}-\text{O}$  Valenzschwingung des Esters zugeordnet werden. In der Schmierstofftechnik werden oftmals synthetische Ester zur Verringerung des Reibungskoeffizienten eingesetzt. Die Intensität dieser auf die Additivierung zurückzuführenden Banden variiert zwischen den unterschiedlichen Ölherstellern. Der Zusatz eines Fluoreszenzmarkers beeinflusst die Spektren aufgrund der geringen Konzentration kaum. Die native Fluoreszenz der Grundöle ist auf die im Öl vorhandenen aromatischen Komponenten zurückzuführen. Auch diese treten in den ATR-Spektren wegen der geringen Konzentration nicht in Erscheinung.

Außerdem wurde der Brechungsindex mit Hilfe eines Refraktometers mit Tageslicht und einer Temperatur von  $22^\circ\text{C}$  und gemessen. Wie in Tabelle 12 dargestellt unterscheiden sich die Brechungsindices der unterschiedlichen Öle kaum voneinander.

**Tabelle 12:** Brechungsindices der Öle.

Öl	Brechungsindex
Industrieöl 1AM	1,47875
Industrieöl 1A	1,47774
Industrieöl 1	1,47875
Industrieöl 2AM	1,47876
Industrieöl 2A	1,47678
Industrieöl 2	1,47875
Industrieöl 3	1,47574
Industrieöl 4	1,47873
Industrieöl 4A	1,47774

Die Dichte der verwendeten Öle wurde mit Hilfe eines Aräometers bestimmt.

**Tabelle 13:** *Dichten der Öle.*

Öl	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
Industrieöl 1AM	0,890
Industrieöl 1A	0,890
Industrieöl 1	0,885
Industrieöl 2AM	0,880
Industrieöl 2A	0,880
Industrieöl 2	0,870
Industrieöl 4	0,865
Industrieöl 4A	0,880

Tabelle 13 zeigt, dass die Dichte der verwendeten Öle zwischen 0,865 g/cm<sup>3</sup> und 0,890 g/cm<sup>3</sup> liegt. Auch die Dichte der verschiedenen Öle unterscheidet sich also nur geringfügig voneinander. Des Weiteren ist am Paar 4/4A zu erkennen, dass durch die Zugabe von Additiven die Dichte des Öls leicht erhöht wird. Der Fluoreszenzmarker hingegen hat wiederum aufgrund der geringen Konzentration keinen Einfluss auf die Dichte des Öls.

### 3.2. Fluoreszenzmessungen in der Küvette:

#### 3.2.1. Bestimmung der optimalen Messparameter

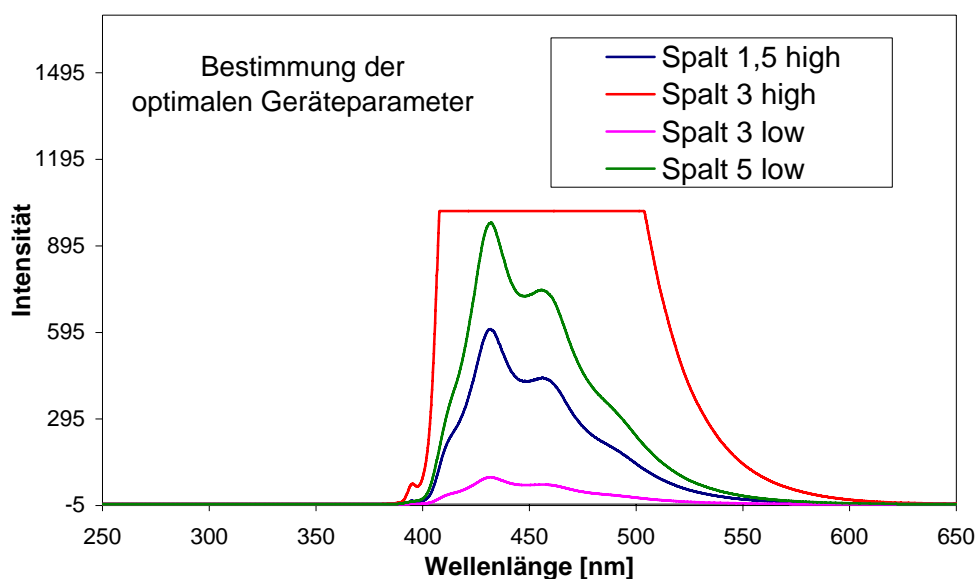
Als erstes wurden die Öle mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie in einer Küvette charakterisiert. Da das Leuchtereignis der Fluoreszenz nur in oberflächennahen Bereichen zu beobachten ist, wurde eine Küvette mit einer relativ dünnen Schichtdicken von 1,5 mm ausgewählt. Denn damit ist gewährleistet, dass die gesamte Ölschicht durch Anregung fluoresziert. Das oberflächennahe Leuchtereignis der Fluoreszenz ist in Abbildung 26 gezeigt.



**Abbildung 26:** *Leuchtereignis der Ölfluoreszenz am Beispiel eines mit Marker versetzten Öls. Die Anregung erfolgte mit einer Leuchtdiode der Wellenlänge von 365 nm.*

Aufgrund der sehr dünnen Schichtdicke muss sorgfältig darauf geachtet werden, dass die Küvette mit dem hochviskosen Öl vor Beginn der Messungen vollständig befüllt ist. Zur anschließenden Reinigung wird die Küvette ca. 3 Stunden in einem Bad des Industriereinigers Rivolta MTX 60 gelegt. Der Industriereiniger Rivolta MTX 60 ist ein Industriereiniger zur Entfernung von Fetten und Ölen. Er besteht aus einem synthetischen Isoparaffingemisch, das besonders gut zur Fettlösung geeignet ist [119]. Dennoch bleiben einige Ölrückstände zurück. Um diese zu entfernen wurde die Küvette über Nacht in ein Bad aus THF gelegt.

Die optimale Anregungswellenlänge für das Industrieöl 1AM wurde bestimmt, indem Emissionsspektren zwischen 250 nm und 650 nm bei verschiedenen Anregungswellenlängen aufgenommen wurden (siehe Abbildung 28). Dabei ergab sich eine optimale Anregungswellenlänge von 395 nm und ein Emissionsmaximum bei 432 nm. Um die Intensität des Fluoreszenzsignals zu beeinflussen kann die spektrale Spaltbreite und die Empfindlichkeit variiert werden. Die spektrale Spaltbreite kann auf Werte von 1,5 nm, 3 nm, 5 nm, 10 nm, 15 nm und 20 nm eingestellt werden. Die Empfindlichkeit kann auf „high“ oder „low“ eingestellt werden. Eine Empfindlichkeit „high“ bedeutet eine Verstärkung des Fluoreszenzsignals um das 50fache im Vergleich zur Empfindlichkeit „low“. Im nächsten Schritt wurden die optimalen Geräteparameter bestimmt, indem bei der optimalen Anregungswellenlänge Spektren bei unterschiedlichen spektralen Spaltbreiten mit Empfindlichkeit „high“ und „low“ aufgenommen wurden. Diese Spektren sind in Abbildung 27 gezeigt.



**Abbildung 27:** Bestimmung der optimalen Geräteparameter durch Messung bei verschiedenen spektralen Spaltbreiten und verschiedenen Empfindlichkeiten beim Industrieöl 1AM bei einer Anregung von 395 nm.

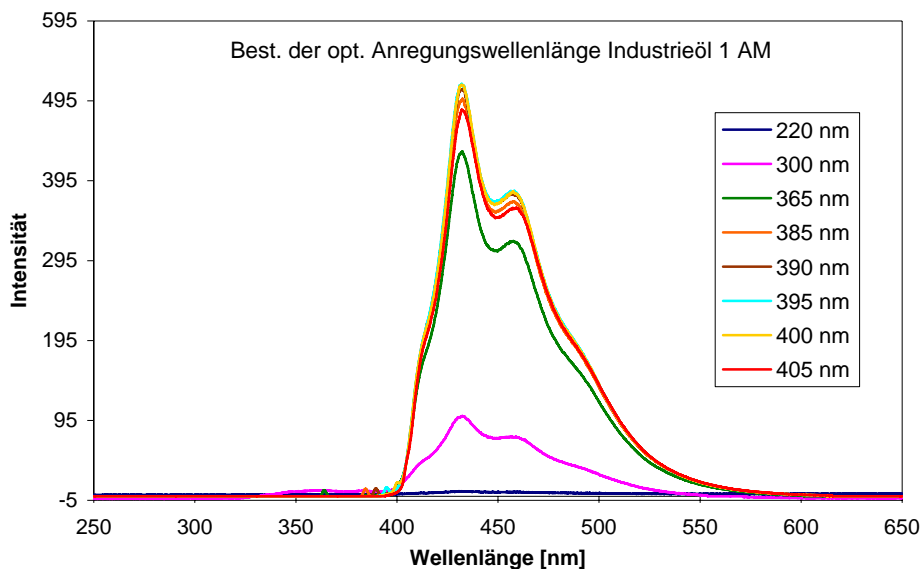
Anhand der oberen Abbildung ist zu erkennen, dass das Öl 1AM optimaler Weise bei einer spektralen Spaltbreite von 1,5 nm und der Empfindlichkeit „high“ gemessen wird. Denn bei dieser Einstellung wird eine hohe Fluoreszenzintensität erreicht und es besteht noch Spielraum bis zur maximal darstellbaren Intensität (Sättigungsgrenze). Die optimalen Geräteparameter sind in Tabelle 14 dargestellt.

**Tabelle 14:** optimale Geräteparameter für Messung des Industrieöls 1AM.

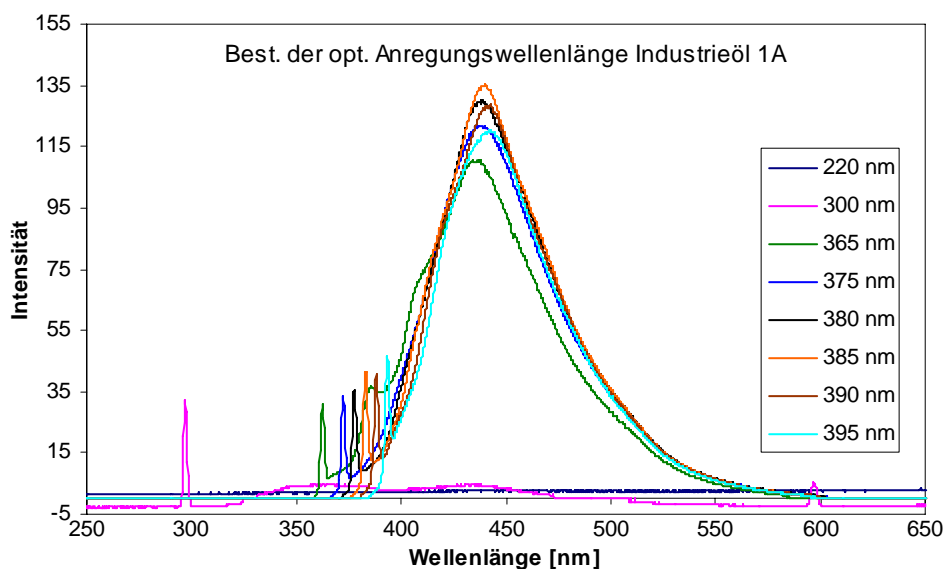
Scan Geschwindigkeit	Medium
Scan Intervall	0,2 nm
Spektrale Spaltbreite	1,5 nm
Empfindlichkeit	High

Bei allen flüssigen Ölen wurde anschließend die optimale Anregungswellenlänge mit den in Tabelle 14 genannten Parametern bestimmt. Die Spektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen sind in Abbildung 28 bis Abbildung 32 zu finden.

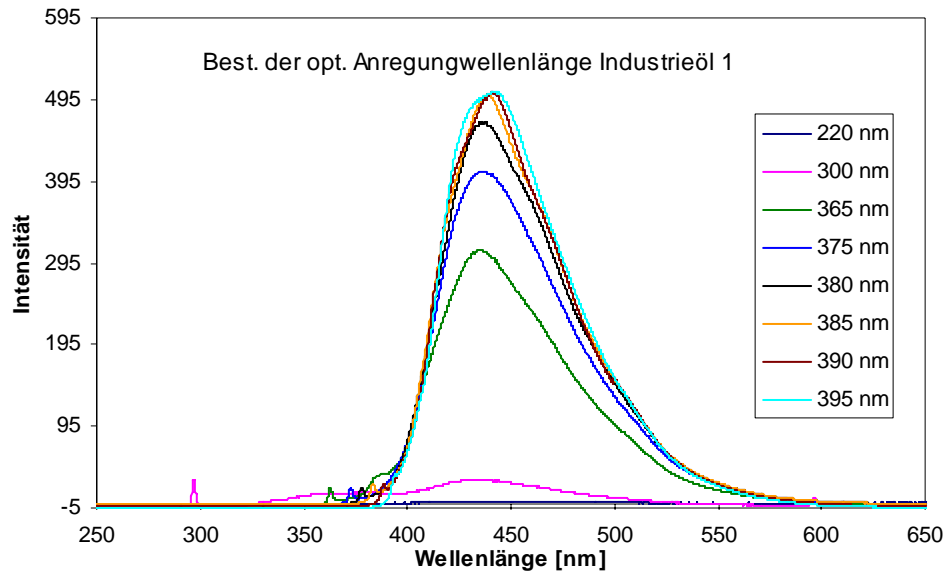




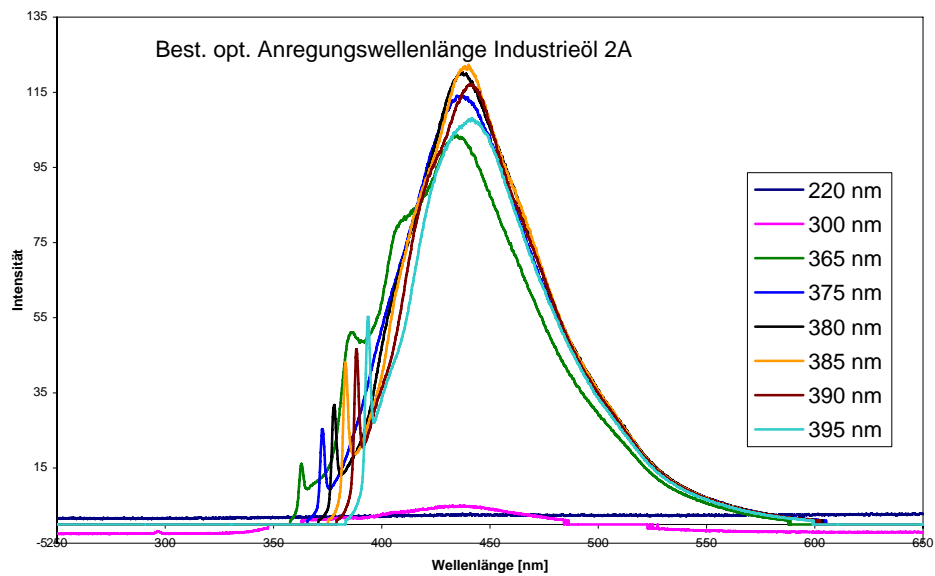
**Abbildung 28:** Emissionsspektren vom Industrieöl 1AM bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die optimale Anregungswellenlänge liegt bei 395 nm.



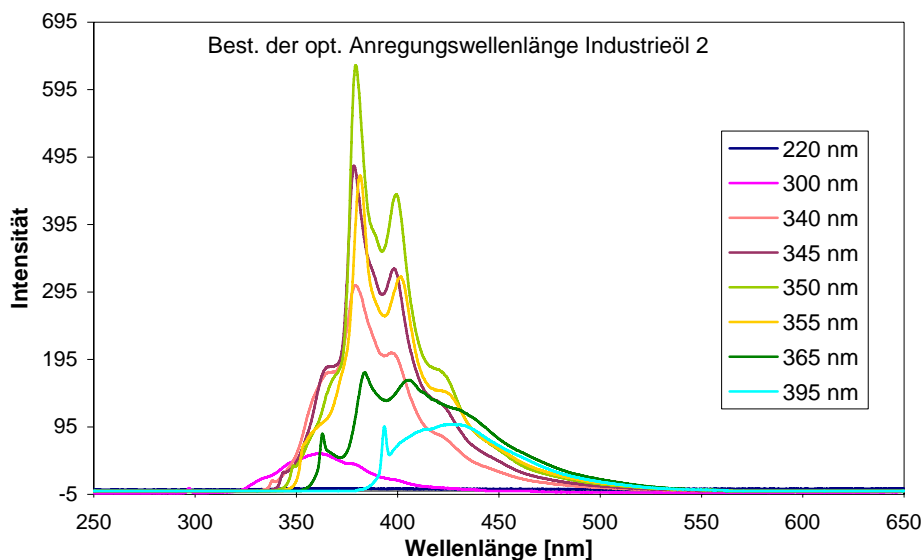
**Abbildung 29:** Emissionsspektren vom Industrieöl 1A bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die optimale Anregungswellenlänge liegt bei 385 nm.



**Abbildung 30:** Emissionsspektren vom Industrieöl 1 bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die optimale Anregungswellenlänge liegt bei 395 nm.



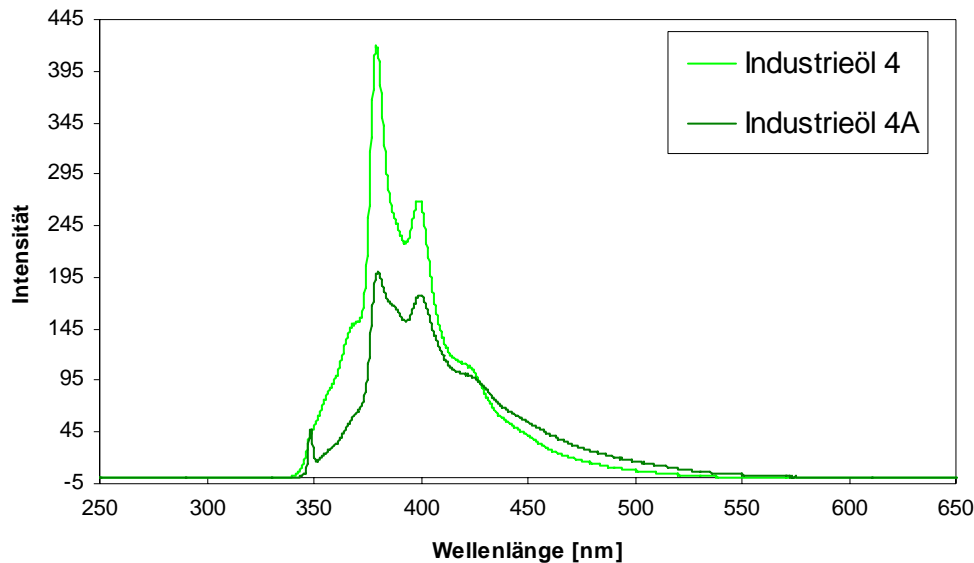
**Abbildung 31:** Emissionsspektren vom Industrieöl 2A bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die optimale Anregungswellenlänge liegt bei 385 nm.



**Abbildung 32:** *Emissionsspektren vom Industrieöl 2 bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die optimale Anregungswellenlänge liegt bei 350 nm.*

Die nicht markierten Industrieöle 1A und 2A zeigen, wie erwartet, eine deutlich niedrigere Fluoreszenzintensität als die markierten Öle. Die Grundöle 1 und 2, zeigen wiederum eine höhere Fluoreszenzintensität als die additvierten Öle. Es ist besonders bei Industrieöl 2A und 2 auffällig, dass sich die Spektren sowohl in ihrer Anregungs- als auch in ihrer Emissionswellenlänge deutlich voneinander unterscheiden. Anhand der vorhandenen Ölproben ist nicht nachvollziehbar, ob die additvierten Öle direkt aus dem vorliegenden Grundöl hergestellt worden sind. Daher kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob die spektroskopischen Unterschiede durch die Additive selbst, die Wechselwirkung der Additive mit dem Grundöl oder durch unterschiedliche Rohöle zustande kommen. Um dieses herauszufinden wurden von einer Firma, die Schmierstoffe herstellt, ein Grundöl (Öl 4) und ein additviertes Öl (Öl 4A) besorgt. Dabei wurde sicher gestellt, dass das Grundöl (Öl 4) in identischer (chargengleicher) Form für die Herstellung von Öl 4A verwendet wurde. Bei beiden Ölen liegt die optimale Anregungswelle bei 350 nm. Auch das Emissionsmaximum bei 380 nm ist identisch. Die Intensitäten dieser beiden Öle unterschieden sich allerdings erheblich voneinander, was in Abbildung 33 gezeigt wird. Das additvierte Öl 4A, zeigt im Vergleich zum Grundöl eine deutlich geringere Fluoreszenzintensität. Aus dieser Untersuchung kann also geschlossen werden, dass die dem Grundöl zugegebenen Additive mit den fluoreszierenden Komponenten im Mineralöl wechselwirken und dadurch die Fluoreszenz abgeschwächt wird. Allerdings werden durch die Zugabe der Additive nicht die

Emissionsbanden und auch nicht die optimale Anregungswellenlänge verändert. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Additive selbst nicht nennenswert fluoreszieren.



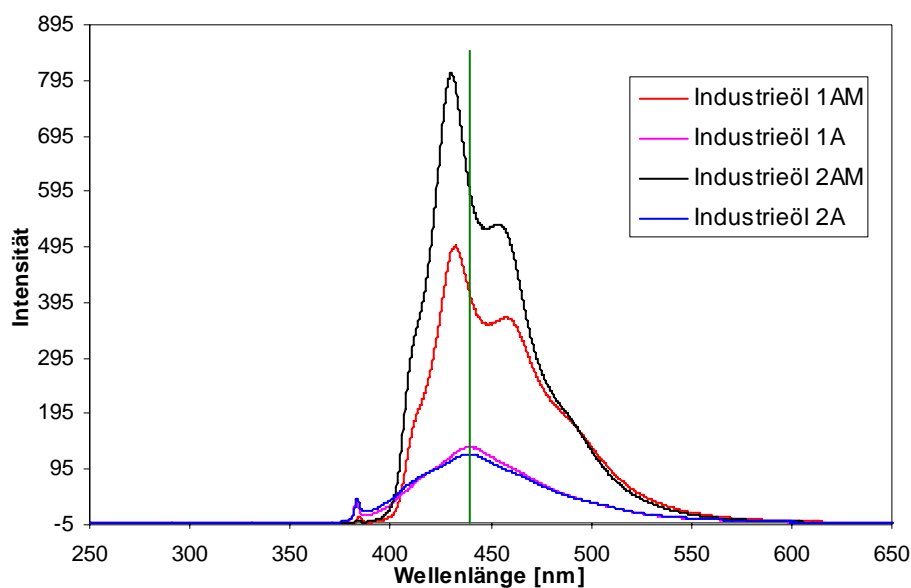
**Abbildung 33:** Fluoreszenzspektren der Industrieöle 4 und 4A.

Einen Überblick über die optimalen Anregungswellenlängen und die zugehörigen Emissionsmaxima zeigt Tabelle 11. Die nicht markierten Öle 1, 1A und 2A zeigen die größte Emissionsintensität bei einer Anregungswellenlänge von 385 nm (Öl 1A und 2A) bzw. 395 nm (Öl 1) mit einem Emissionsmaximum bei 440 nm. Hingegen liegt die optimale Anregungswellenlänge für Öl 2 bei 350 nm mit einem Emissionsmaximum bei 379 nm. Das entsprechende Spektrum zeigt einen Nebenpeak bei 432 nm. Die optimale Anregungswellenlänge für die markierten Öle (1AM, 2AM) beträgt 395 nm mit einem Emissionsmaximum bei 432 nm und einem Nebenpeak bei 461 nm. Für die beiden Öle wurde der gleiche Marker verwendet, allerdings in Öl 1AM in geringerer Konzentration als in Öl 2AM, was sich in den unterschiedlichen Intensitäten der Spektren in Abbildung 34 widerspiegelt.

Aus dieser Abbildung ist auch ersichtlich, dass die native Fluoreszenz der Öle viel weniger intensiv ist als die durch den Marker verursachte Fluoreszenz. Letztere überdeckt die native Fluoreszenz praktisch vollständig. Allerdings ist das Markieren von Ölen mit einem erheblichen Zeit- und Kostenaufwand verbunden. Außerdem ist bisher nicht geklärt, ob der Fluoreszenzmarker einen (möglicherweise negativen) Einfluss auf die Eigenschaften des Öls hat. Daher stellt sich die Frage, ob auf den Marker verzichtet werden kann und die Intensität der nativen Fluoreszenz der Öle für die Schichtdickenbestimmung auf Stahlblechen ausreicht.

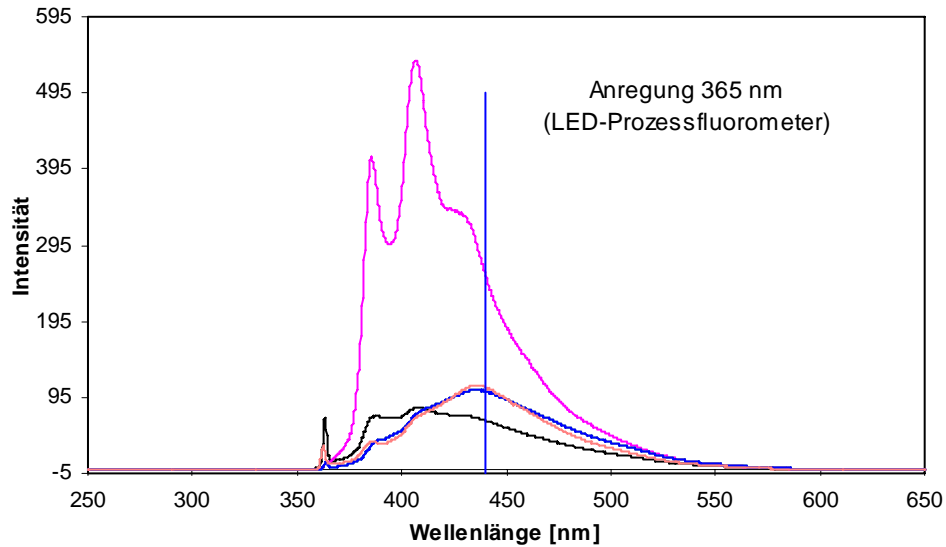
Dies wird im weiteren Verlauf der Arbeit untersucht. Abbildung 34 zeigt, dass die nicht markierten Öle eine noch deutlich messbare Fluoreszenz aufweisen.

Die Fluoreszenz der nicht markierten Öle ist auf im Öl vorhandene aromatische Komponenten zurückzuführen. Die Industrieöle basieren auf Mineralöldestillaten, bei denen die genaue chemische Zusammensetzung und damit auch der Anteil an Aromaten den in Naturprodukten üblichen Schwankungen unterliegt [120]. Aufgrund dieser Tatsache können sich die Fluoreszenzspektren von Öl zu Öl erheblich voneinander unterscheiden, wie in Abbildung 35 zu erkennen ist. In dieser Abbildung werden neben den Spektren der Öle 1A und 2A zwei weitere Öle gezeigt, die üblicherweise für die Beölung von Stahlblechen angewendet werden. Eines davon weist eine deutlich höhere Fluoreszenzintensität als der Rest auf. Bei allen gezeigten Ölen ist jedoch eine Anregung von 365 nm (LED-Prozessfluorometer) und eine Auswertung des Emissionspeak bei 440 nm (blaue Linie) durchgängig möglich. Da sich die Intensitäten der Öle erheblich voneinander unterscheiden, müssen ölabhängige Kalibrationen erstellt werden.



**Abbildung 34:** *Spektren der additivierten Industrieöle bei einer Anregung von 385 nm (spektrale Spaltbreite 1,5 nm, Empfindlichkeit „high“). Der senkrechte Strich zeigt das Emissionsmaximum der nicht markierten Öle bei 440 nm.*

Die Fluoreszenzspektren der beiden verwendeten Öle 1A und 2A sind jedoch weitgehend identisch und besitzen das gleich gleiche Emissionsmaximum bei 440 nm. Eine quantitative Auswertung der nicht markierten Öle bei dieser Wellenlänge erscheint aussichtsreich, was im weiteren Verlauf der Arbeit ausführlich untersucht wird.



**Abbildung 35:** Fluoreszenzspektren verschiedener nicht markierter additiver Öle bei Anregung bei 365 nm (entsprechend der Wellenlänge des LED-Prozessfluorometers).

### 3.2.2. Temperaturabhängigkeit

Es ist bekannt, dass die Temperatur einen Einfluss auf die Fluoreszenzstrahlung hat [121] [122]. Da die zur Fluoreszenz in Konkurrenz stehenden Prozesse bei hoher Temperatur wahrscheinlicher sind als bei niedriger Temperatur nimmt die Fluoreszenzintensität mit steigender Temperatur ab. Da man nicht davon ausgehen kann, dass die Messungen der Ölschichtdicke im Prozess bei konstanter Temperatur stattfinden, wird die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität der Öle zwischen 30 °C und 80 °C untersucht. Wie bereits erwähnt wird das Öl im Stahlwerk bei ca. 75 °C in großen Tanks gelagert. Anschließend wird das heiße Öl durch die Beblüngungsmaschine in einen sehr feinen Sprühnebel auf das Blech aufgebracht. Während der Flugzeit kühlt das heiße Öl aufgrund der großen Oberfläche des Sprühnebels schnell ab. Da sowohl die Umgebungstemperatur als auch die Zeit, die das Öl benötigt um zur Blechoberfläche zu gelangen variiert, schwankt auch die Öltemperatur zum Zeitpunkt der Messung.

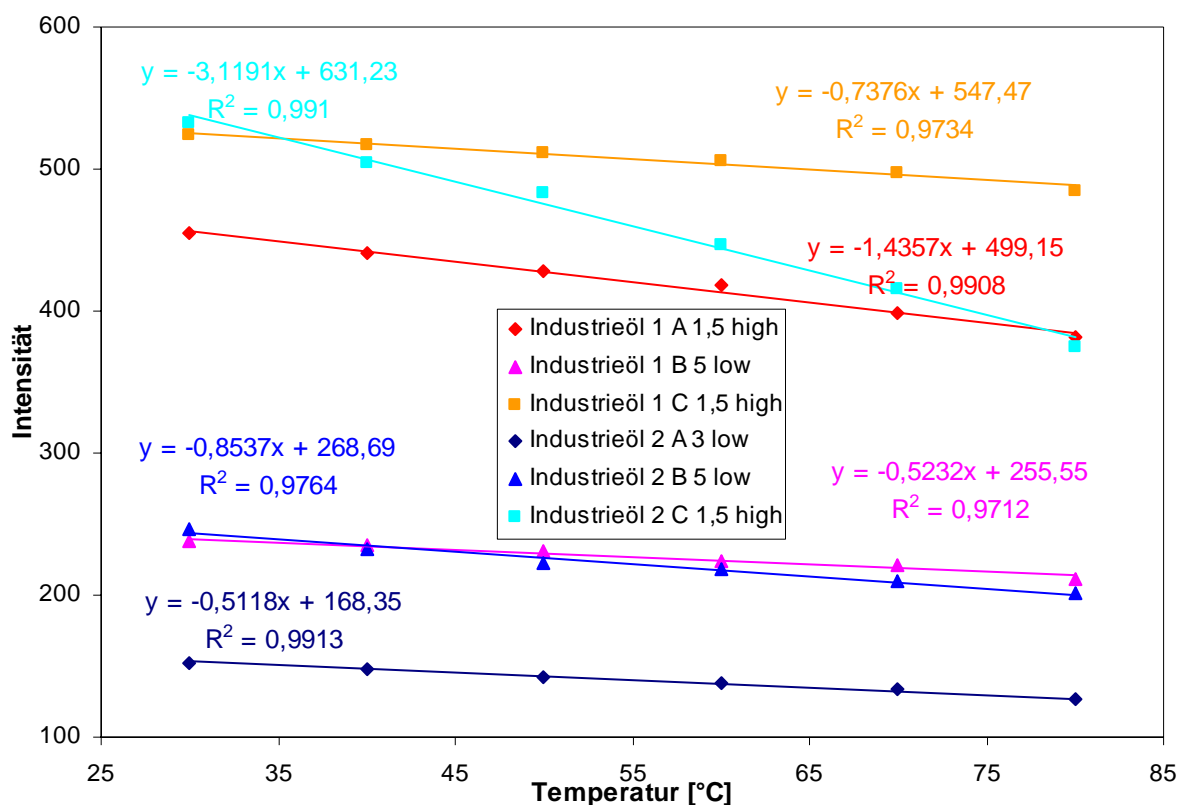
Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit werden Fluoreszenzspektren von Öl in einer thermostatisierbaren Küvette (Schichtdicke 1,5 mm) aufgenommen. Das Aufheizen der Küvette auf die gewünschte Temperatur geschieht elektrisch in einem dafür konstruierten Heizblock. Dieser besteht aus Aluminium, da Aluminium eine relativ hohe Wärmekapazität hat. Das Aluminium musste schwarz lackiert werden, da die Reflexion des Lichtes am Aluminium zu stark war, sodass ein Teil des Lichtes auf den Emissionsmonochromator

zurück reflektiert wurde, was zu einer zu hohen Intensität im Emissionsspektrum führte. Durch die schwarze Lackierung konnten die Störsignale reduziert werden. Die Temperatur wird über einen Thermofühler reguliert, der direkt die Öltemperatur in der Küvette misst. Der Heizblock ist in Abbildung 36 gezeigt.



**Abbildung 36:** Heizblock zur Aufnahme von temperaturabhängigen Ölspektren in der Küvette.

Um die Temperaturabhängigkeit zu überprüfen, wurde die Fluoreszenz bei Öltemperaturen zwischen 30 °C und 80 °C gemessen, wobei immer solange gewartet wurde, bis die Öltemperatur einen konstanten Wert erreicht hat. Abbildung 37 zeigt den Verlauf der Fluoreszenzintensität, gemessen jeweils am Emissionsmaximum des betreffenden Öls.



**Abbildung 37:** Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität.

Anhand von Abbildung 37 ist zu erkennen, dass die Fluoreszenzintensität mit steigender Temperatur deutlich abnimmt. Dies wird in Tabelle 15 quantifiziert. Hierbei wurde auch die Änderung der Fluoreszenzintensität pro °C berechnet.

**Tabelle 15:** Einfluss einer Temperatursteigerung auf die Fluoreszenzintensitäten.

	Int. 30 °C	Int. 80 °C	Änderung	Änderung pro °C	Rel. Änderung pro °C
Industrieöl 1AM	454,29	381,79	- 72,50	- 1,45	- 0,32 %
Industrieöl 1A	238,03	211,42	- 26,61	- 0,53	- 0,22 %
Industrieöl 1	524,31	485,12	- 39,20	- 0,78	- 0,15 %
Industrieöl 2AM	152,58	126,16	-26,41	-0,53	- 0,35 %
Industrieöl 2A	246,737	201,31	- 45,43	- 0,91	- 0,37 %
Industrieöl 2	532,44	375,07	- 157,37	- 3,15	- 0,59 %



Es muss bei den Messungen im Stahlwerk von Temperaturschwankungen von  $\pm 20\text{ °C}$  ausgegangen werden. Dann liegt die relative Signaländerung bei den normalerweise zum Einsatz kommenden additivierten Ölen im Falle einer Markierung bei ca. 6 – 7 % und bei den nicht markierten Ölen zwischen 4 – 7 %. Dieser Fehler schlägt unmittelbar auf das quantitative Analysenergebnis durch. So wird man bei einer tatsächlichen Ölbelegung von  $1\text{ g/m}^2$  z.B. ein Ergebnis von  $0,93\text{ g/m}^2$  bei einer Temperaturerhöhung von  $20\text{ °C}$  und von  $1,07\text{ g/m}^2$  bei einer entsprechenden Temperaturerniedrigung erhalten. Dieser Fehler ist angesichts der technischen Vorgabe eines maximal zulässigen Analysenfehlers von  $0,15\text{ g/m}^2$  kaum relevant.

### **3.3. Bestimmung der Ölschichtdicke markierter Öle auf Stahlblechen mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie**

#### **3.3.1. Erstellung von Kalibrationen**

Um Stahlbleche unbekannter Schichtdicke messen zu können, müssen Kalibrationen erstellt werden. Dazu werden die Fluoreszenzspektren von einem Stahlblech bei fünf verschiedenen bekannten Ölschichtdicken gemessen. Die Ölbelegung auf den Stahlblechen wird mit Differenzwägung ermittelt. Mit Hilfe des Ölgewichtes kann die Ölbelegung der Probe mit folgender Formel ermittelt werden:

$$(42) \quad y_{\text{Öl}} = \frac{m_{\text{Öl}}}{A_{\text{Öl}}} \quad \begin{array}{ll} y_{\text{Öl}}: & \text{Ölbelegung} \\ m_{\text{Öl}}: & \text{Masse Öl} \\ A_{\text{Öl}}: & \text{Flächeninhalt Blech} \end{array}$$

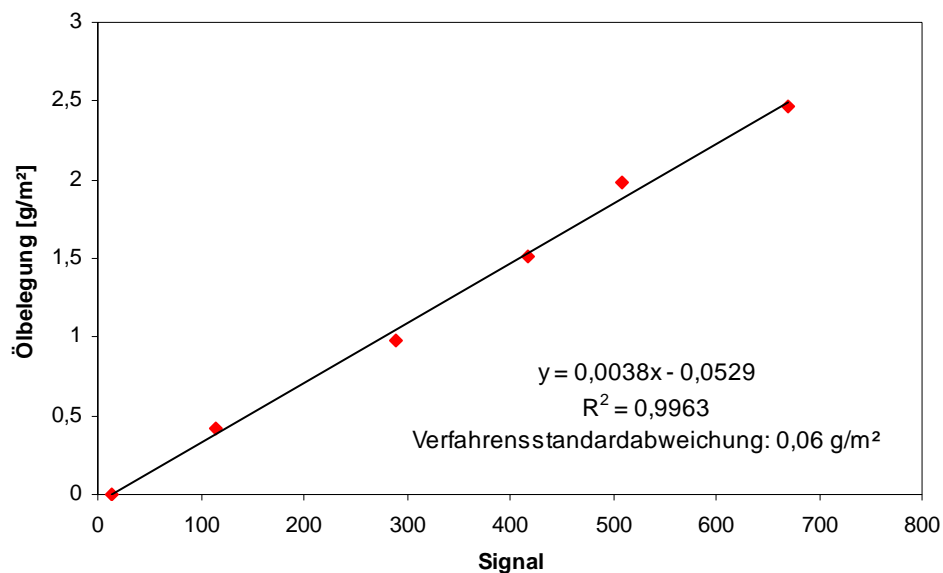
Zur Herstellung der Standards wird zunächst ein Stahlblech ungefähr mit der höchsten zu messenden Ölbelegung ( $2,5\text{ g/m}^2$ ) beschichtet, indem mit einem fusselfreien Papiertuch Öl auf das Stahlblech aufgebracht wird. Es wird ebenfalls mit einem Papiertuch solange vorsichtig Öl von dem Stahlblech genommen bis das gewünschte Ölgewicht auf  $\pm 0,1\text{ g/m}^2$  erreicht ist. Dann wird exakt ausgewogen. Für die Herstellung der weiteren Standards wird schrittweise so viel Öl vom Stahlblech abgenommen bis eine Verringerung der Ölbelegung um  $0,5\text{ g/m}^2$  (wieder auf  $\pm 0,1\text{ g/m}^2$ ) erreicht ist. Dieser Vorgang wird wiederholt bis eine Ölbelegung von  $0,5\text{ g/m}^2$  erreicht ist. D.h. die Stahlbleche werden bei Ölbelegungen zwischen  $0,5\text{ g/m}^2$  und  $2,5\text{ g/m}^2$  in Schritten von  $0,5\text{ g/m}^2$  kalibriert. Die Ölbelegungen, die in der

Industrie genutzt werden, liegen üblicherweise zwischen  $0,8 \text{ g/m}^2$  und  $2 \text{ g/m}^2$ . Eine typische Kalibriergerade wird in Abbildung 38 gezeigt.

Aufgrund der manuellen Präparation der Standards kommt es bis zu einem gewissen Grad zu einer örtlich inhomogenen Verteilung des Öls auf der Blechoberfläche. Um die Inhomogenitäten auszugleichen, wird das Fluoreszenzsignal an neun verschiedenen Punkten auf dem Stahlblech gemessen und daraus der Mittelwert berechnet. Eine derartige an einen bestimmten einzelnen Blech durchgeführte Kalibration, welche diese 9 Mittelwerte und den Nullpunkt (für das leere Blech) beinhaltet, wird im weiteren Verlauf der Arbeit als „Einzelkalibration“ bezeichnet.

Da der Fehler, der durch die Inhomogenität der Schichtdicke zustande kommt, deutlich größer ist als der Fehler, der durch das Rauschen des Fluoreszenzsignals entsteht, wird bei der Kalibration die Ölbelegung gegen das Signal regressiert.

Als Maß für die Genauigkeit der Kalibration dient die Verfahrensstandardabweichung, die als geschätzter Analysenfehler verstanden (siehe Abschnitt 2.5.1, Seite 35) werden kann. Sie wird nach Gleichung (12) auf Seite 36 berechnet. Wie bereits erwähnt, sollte die Verfahrensstandardabweichung bei der technischen Anwendung nicht größer als  $0,15 \text{ g/m}^2$  sein.

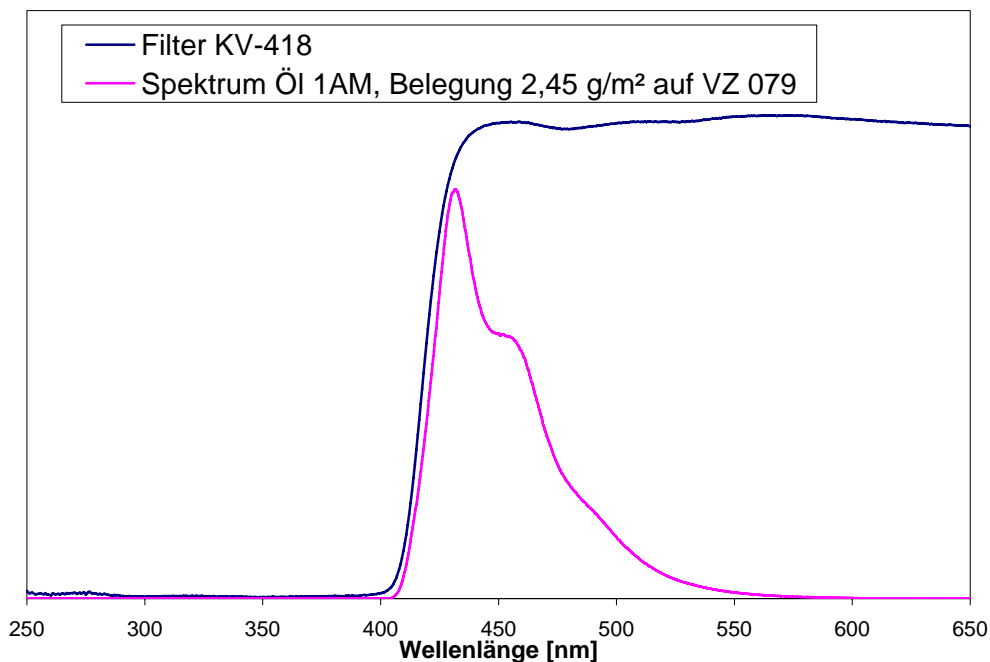


**Abbildung 38:** Typische Einzelkalibration am Beispiel des Stahlblech EPU 020 bei Belegung mit dem Industrieöl IAM.

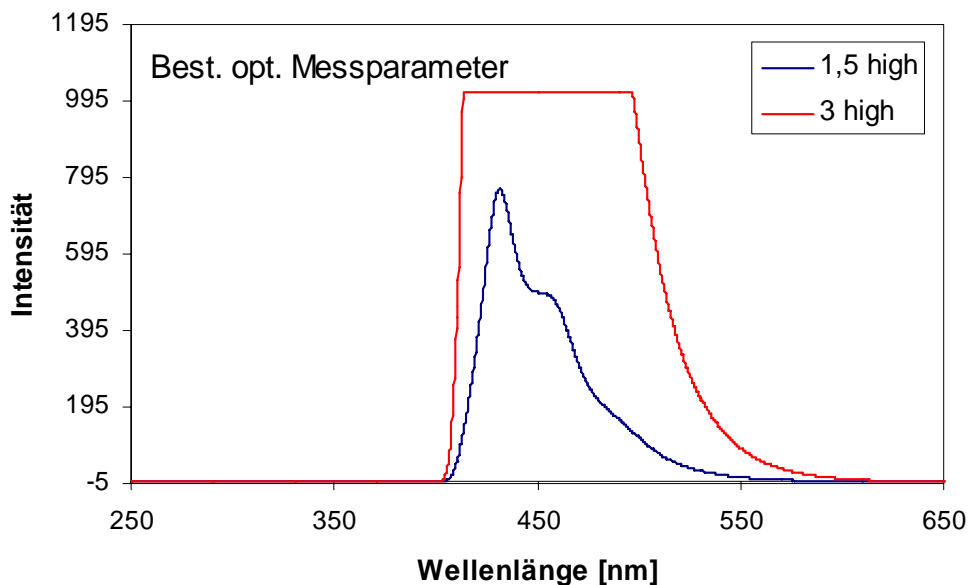
Mit Hilfe der ermittelten Regressionsgeraden kann die Ölschichtdicke einer unbekannten Probe vorhergesagt werden.

### 3.3.2. Bestimmung der optimalen Messparameter

Eine Ölschicht auf den Stahlblechen zeigt aufgrund der dünnen Beschichtung im Allgemeinen geringere Fluoreszenzintensitäten als das entsprechende Öl in der Küvette. Daher wurden als erstes am Beispiel des markierten Industrieöls 1AM bei der optimalen Anregungswellenlänge von 395 nm erneut die besten Messparameter gesucht und zwar bei einer Ölbelegung von  $2,45 \text{ g/m}^2$  auf dem Blech VZ 079. Durch die Messung in einem  $45^\circ$  Winkel im Feststoffprobenhalten (siehe Abbildung 13 auf Seite 46) wird das Anregungslichte zum Monochromator hin reflektiert, was im Emissionsspektrum einen erheblichen Störpeak verursacht. Dieses Störlicht wird mit einem Filter (KV-418) abgeblockt. Der Filter befindet sich hinter der Probe vor dem Emissionsmonochromator. Der oben beschriebene Filter lässt erst Wellenlängen oberhalb 400 nm durch. Bei der Emissionswellenlänge des Öls von 432 nm hat er eine Durchlässigkeit von 95 %. Das Transmissionsspektrum des Filters ist in Abbildung 39 dargestellt.

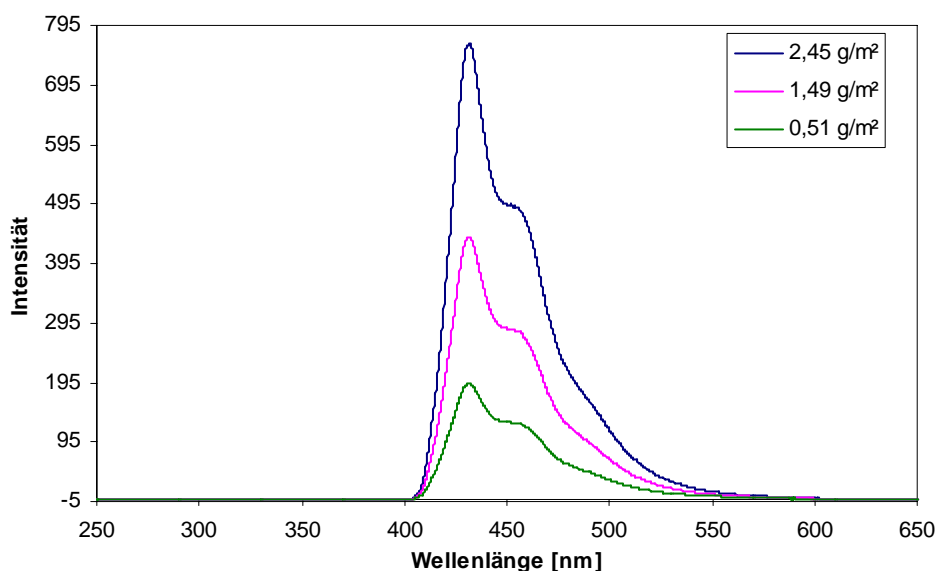


**Abbildung 39:** *Transmissionsscharakteristik des Filter KV-418 und das Spektrum des Industrieöls 1AM auf dem Stahlblech VZ 079 mit einer Belegung von  $2,45 \text{ g/m}^2$ .*



**Abbildung 40:** Fluoreszenzspektren einer Ölschicht von  $2,45 \text{ g/m}^2$  (Industrieöl IAM) auf dem Stahlblech VZ 079, Anregungswellenlänge 395 nm.

Bei einer Ölbelegung von  $2,45 \text{ g/m}^2$  ist eine spektrale Spaltbreite von 1,5 nm bei der Empfindlichkeitseinstellung „high“ optimal (siehe Abbildung 40). Bei dieser Einstellung wird ein Maximum von 766 Intensitätseinheiten erreicht. Bei diesen Einstellungen ist genug Spielraum nach oben für eine stärkere Fluoreszenz des Öls und nach unten für geringere Ölbelagungen (siehe Abbildung 41).



**Abbildung 41:** Fluoreszenzintensität des Industrieöls IAM auf dem Stahlblech VZ 079 bei verschiedenen Ölbelagungen mit einer Anregungswellenlänge von 395 nm.

### 3.3.3. Vergleich verschiedener Auswertemethoden der Fluoreszenzspektren

Es bestehen unterschiedliche Möglichkeiten aus einem Fluoreszenzspektrum einen Signalwert zu gewinnen. Man kann die Peakhöhe, die Fläche von  $\pm 10$  nm um das Peakmaximum oder die gesamte Peakfläche verwenden. Diese verschiedenen Möglichkeiten wurden am Beispiel der Stahlbleche VZ 079 und EPH 038 erprobt. D.h. es wurden mit jedem Stahltyp nach der später beschriebenen Methode (siehe Absatz 3.3.4) jeweils eine Kalibration durchgeführt.

Tabelle 16 zeigt, dass sich die entsprechenden Verfahrensstandardabweichungen für die oben genannten Stahlbleche bei den unterschiedlichen Auswertemethoden nicht signifikant voneinander unterscheiden.

**Tabelle 16:** Vergleich verschiedener Auswertemethoden.

<u>Auswertung nach der Peakhöhe</u>		
<b>Stahlblech</b>	<b>Verfahrensstandardabweichung</b>	<b>Bestimmtheitsmaß</b>
VZ 079	0,11 g/m <sup>2</sup>	0,982
EPH 038	0,07 g/m <sup>2</sup>	0,993
<u>Auswertung nach der kleinen Peakfläche</u>		
VZ 079	0,11 g/m <sup>2</sup>	0,0983
EPH 038	0,07 g/m <sup>2</sup>	0,993
<u>Auswertung nach der gesamten Peakfläche</u>		
VZ 079	0,10 g/m <sup>2</sup>	0,983
EPH 038	0,07 g/m <sup>2</sup>	0,993

Daher wird in der vorliegenden Arbeit bei allen Kalibrationen als Fluoreszenz-Signal die Peakhöhe verwendet.

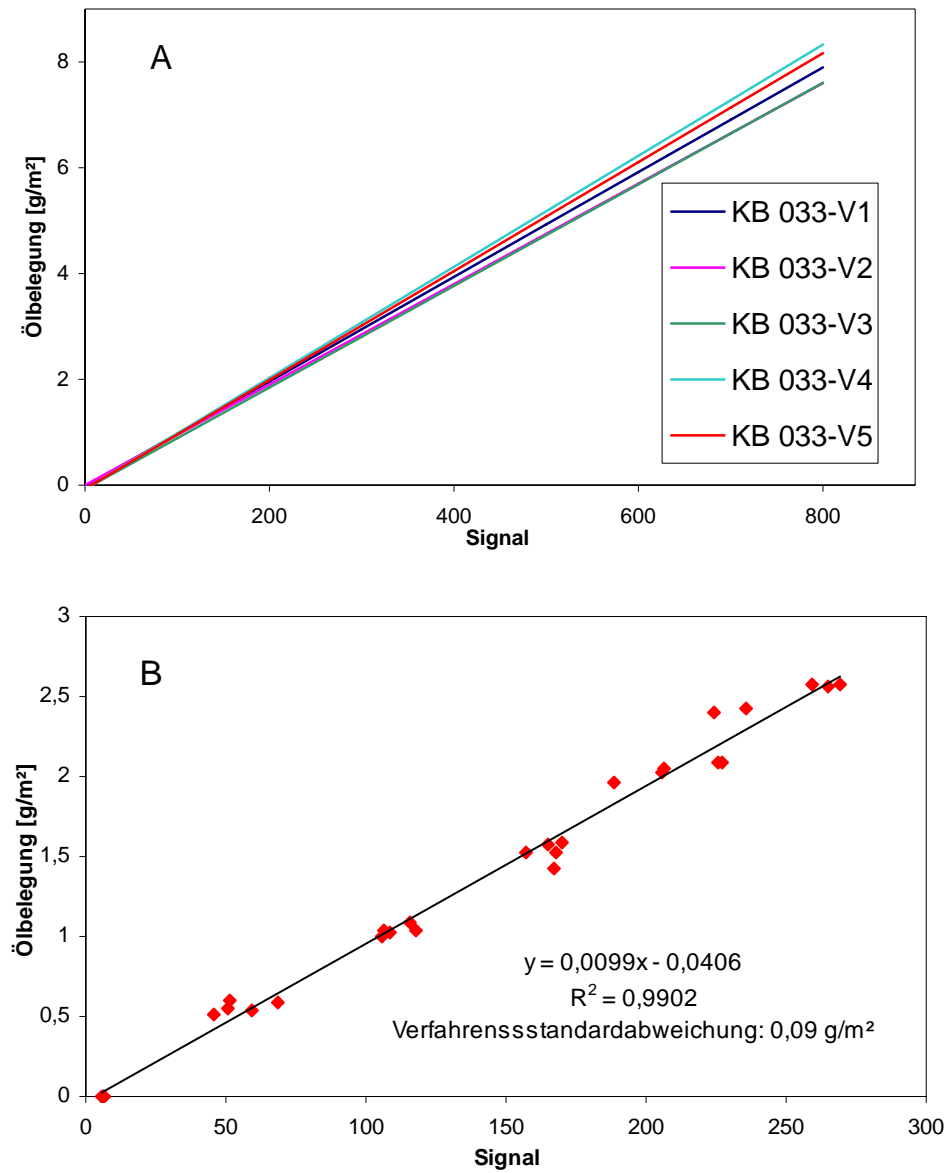
### 3.3.4. Fünffachkalibrationen

Um die Reproduzierbarkeit der Kalibriergeraden zu überprüfen, wurden für alle Stahlbleche fünf voneinander unabhängige Kalibrationen erstellt. Es wird also zunächst eine Einzelkalibration, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, durchgeführt. Anschließend wird das Stahlblech gereinigt. Nach dem Trocknen der Stahlbleche werden die weiteren vier Kalibrationen nach dem gleichen Prinzip erstellt. Für jedes der für die unterschiedlichen Stahltypen zur Verfügung stehenden Bleche wurde dies durchgeführt. Abbildung 42 bis

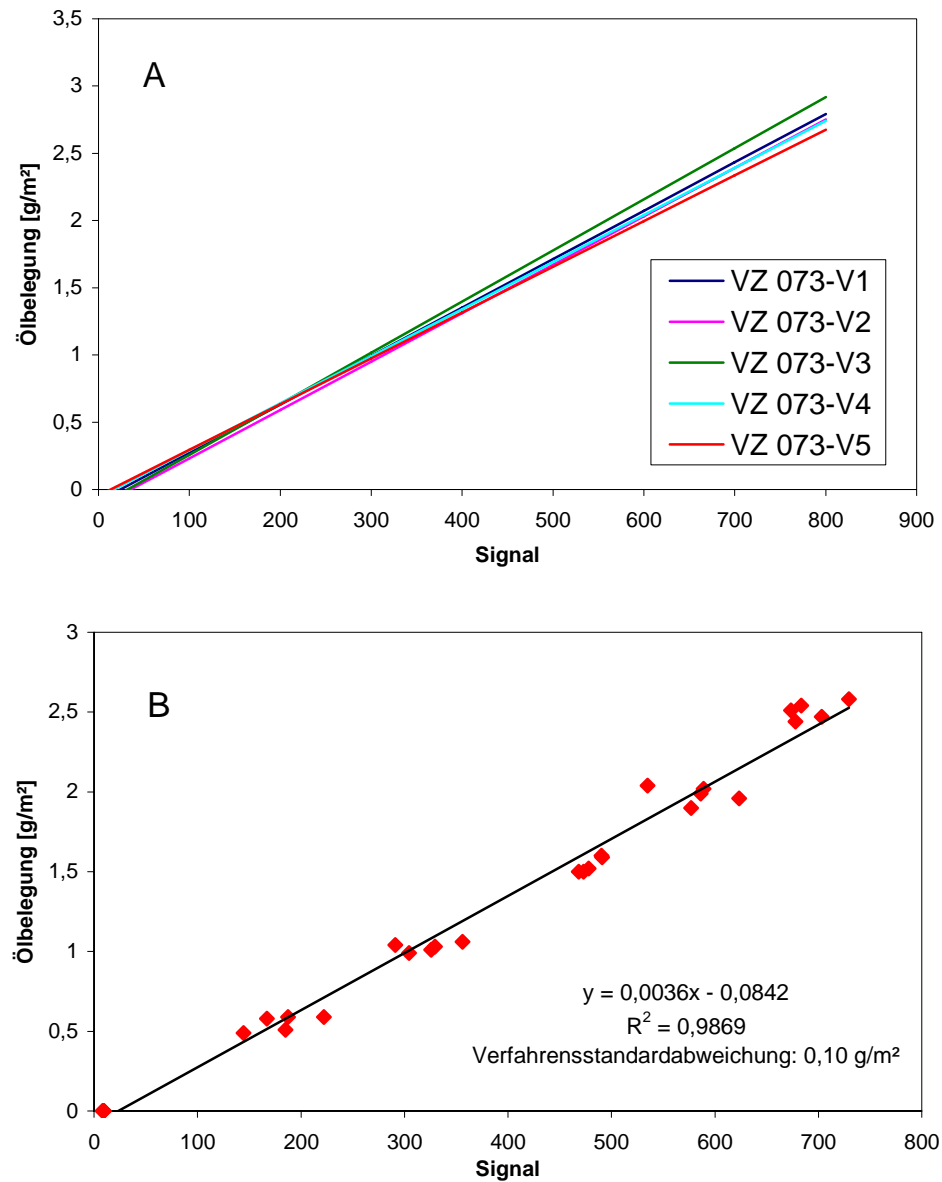
Abbildung 47 zeigen dies exemplarisch jeweils für 1 Blech von jeder Stahlsorte. Die Abbildung 42A – Abbildung 47A zeigt für die unterschiedlichen Stahlbleche die verschiedenen Geraden, die diesen fünf Einzelkalibrationen entsprechen. Bezüglich der Steigung der Geraden kann man eine deutliche Streuung erkennen. Daraus folgt, dass sich eine Verbesserung der Kalibrationen erreichen lässt, wenn man alle für die Einzelkalibrationen verwendeten Daten zu einer einzigen Kalibration („Fünffachkalibration“) zusammenfasst. Die Ergebnisse für alle Stahlbleche sind in Tabelle 17 zusammengefasst. In den Abbildung 42B bis Abbildung 47B werden diese Fünffachkalibrationen mit den einzelnen Messpunkten<sup>4</sup> dargestellt.

---

<sup>4</sup> Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, stellt jeder Messpunkt ein Mittelwert aus 9 über die Fläche des Blechs verteilten Einzelmessungen dar.

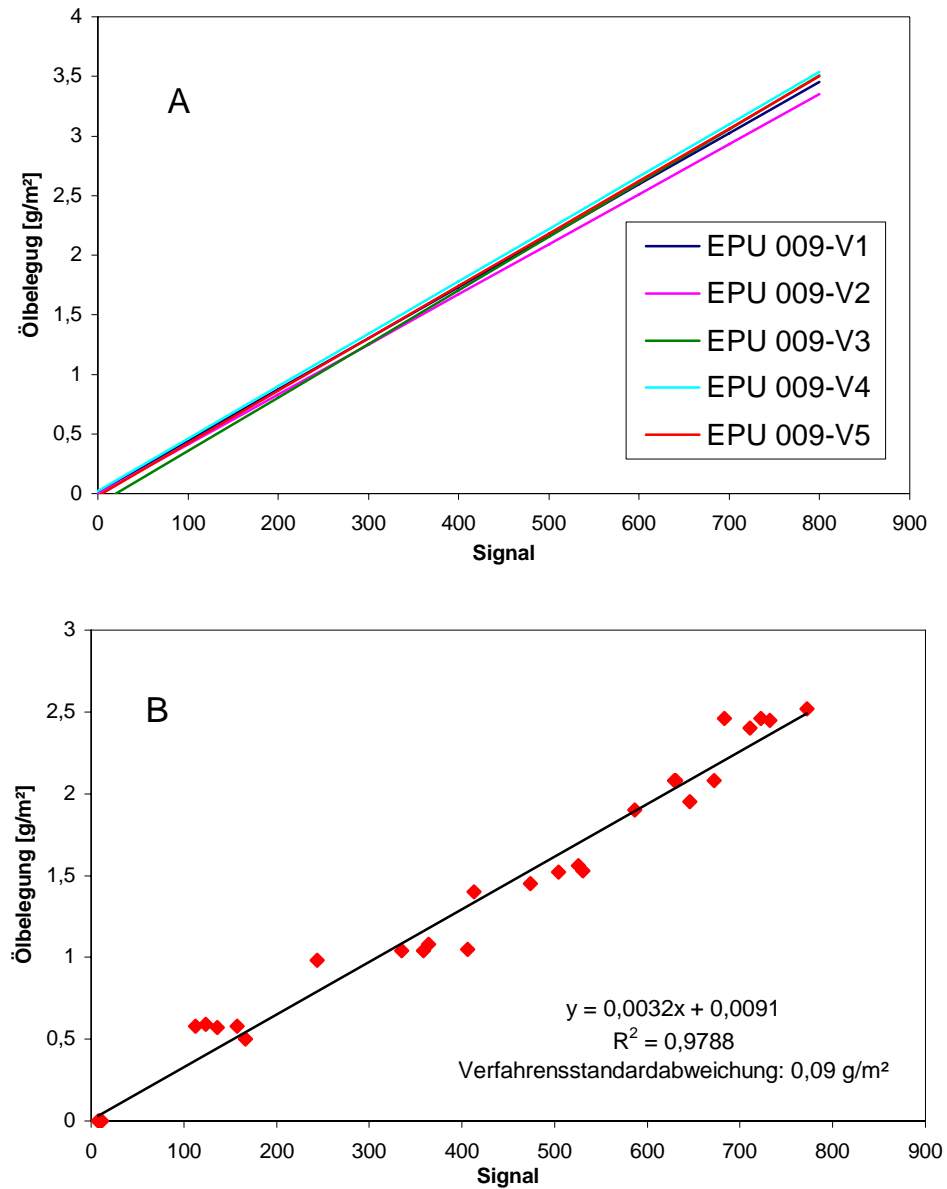


**Abbildung 42:** Kalibration von Stahlblech KB 033 bei Belegung mit Industrieöl IAM: Einzelkalibrationen (A) und Fünffachkalibration (B).

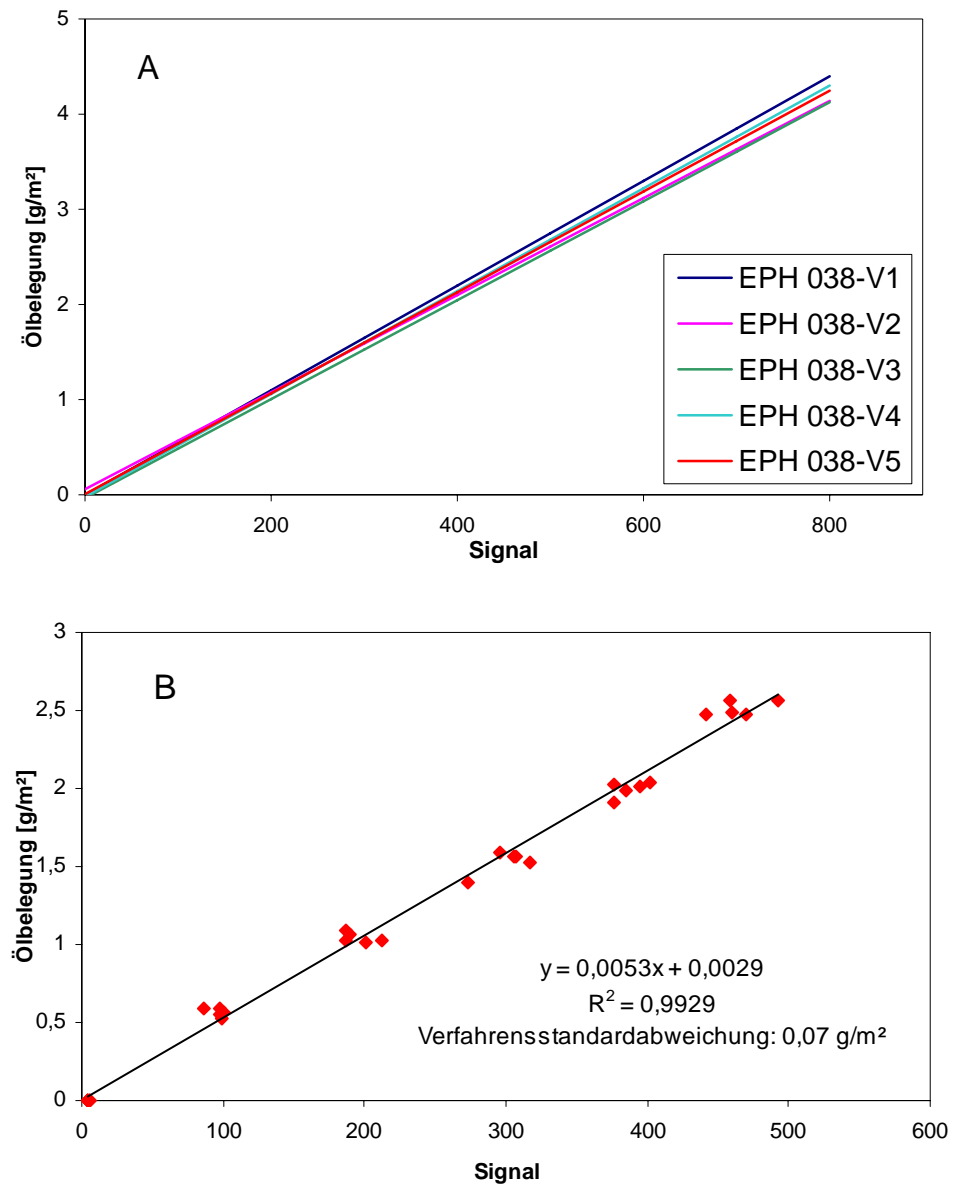


**Abbildung 43:** Kalibration von Stahlblech VZ073 bei Belegung mit Industrieöl IAM: Einzelkalibrationen (A) und Fünffachkalibration (B).

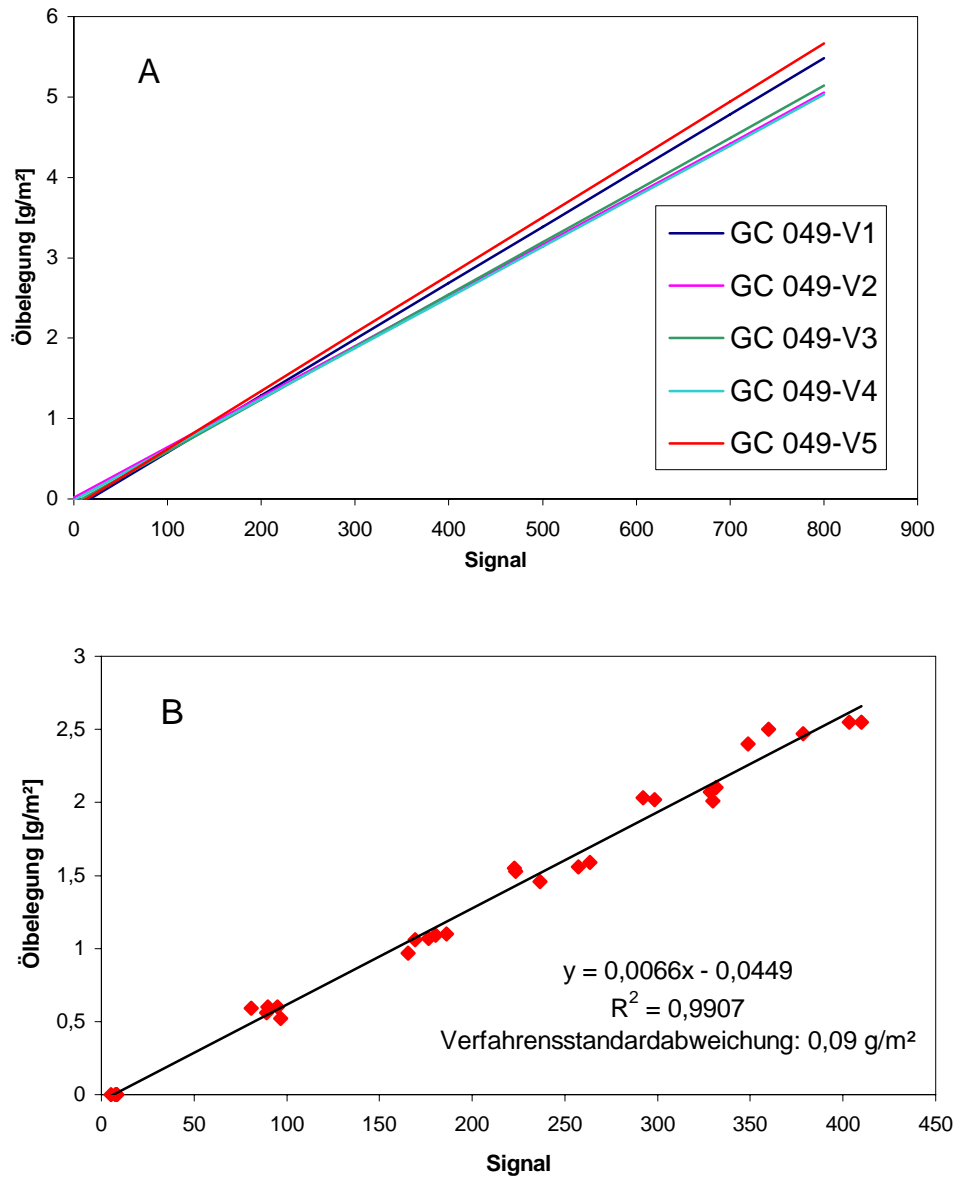




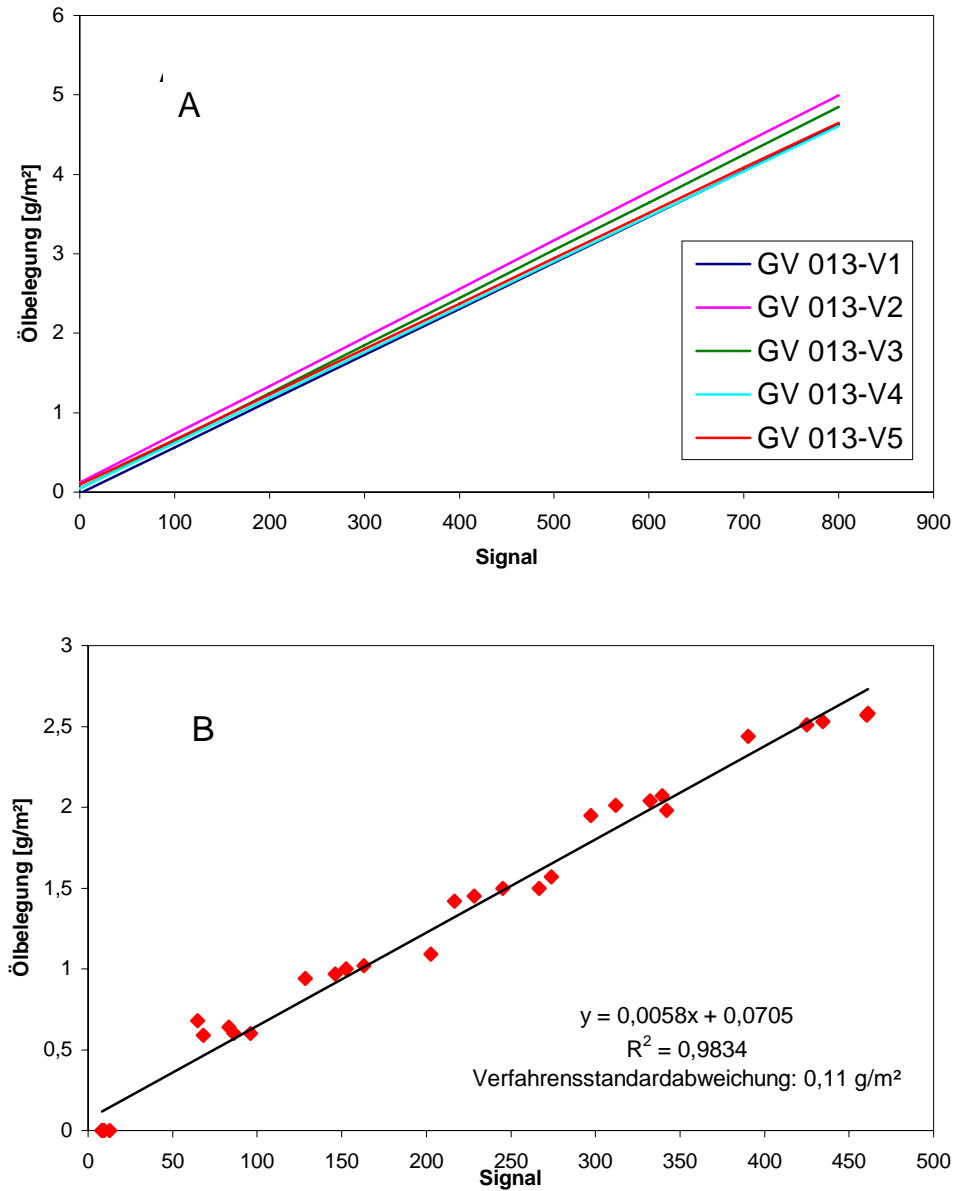
**Abbildung 44:** :Kalibration von Stahlblech EPU 009 bei Belegung mit Industrieöl IAM: Einzelkalibrationen (A) und Fünffachkalibration (B).



**Abbildung 45:** Kalibration Stahlblech EPH 038 bei Belegung mit Industrieöl 1AM: Einzelkalibrationen (A) und Fünffachkalibration (B).



**Abbildung 46:** Kalibration Stahlblech GC 049 bei Belegung mit Industrieöl IAM: Einzelkalibrationen (A) und Fünffachkalibration (B).



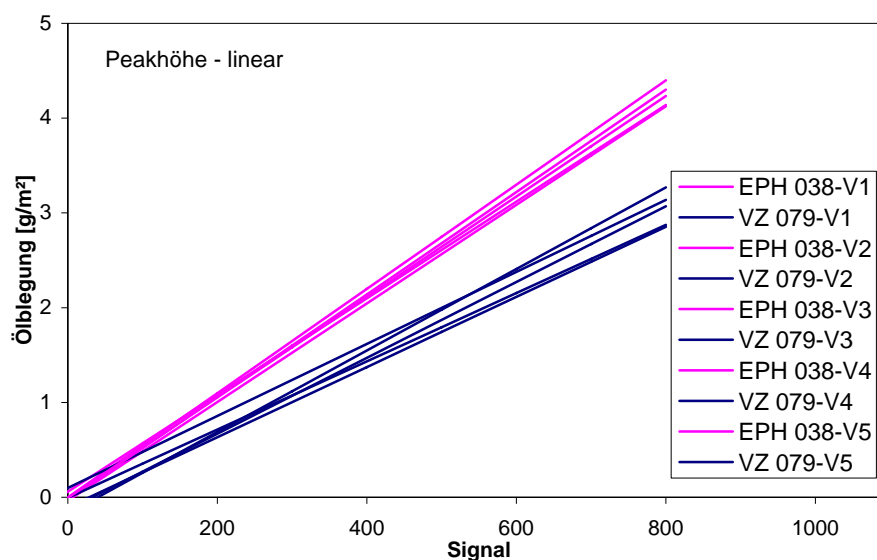
**Abbildung 47:** Kalibration Stahlblech GV 013 bei Belegung mit Industrieöl IAM: Einzelkalibrationen (A) und Fünffachkalibration (B).

**Tabelle 17:** *Regressionskoeffizienten, Verfahrensstandardabweichung und Bestimmtheitsmaße bei Kalibration mit dem Industrieöls IAM.*

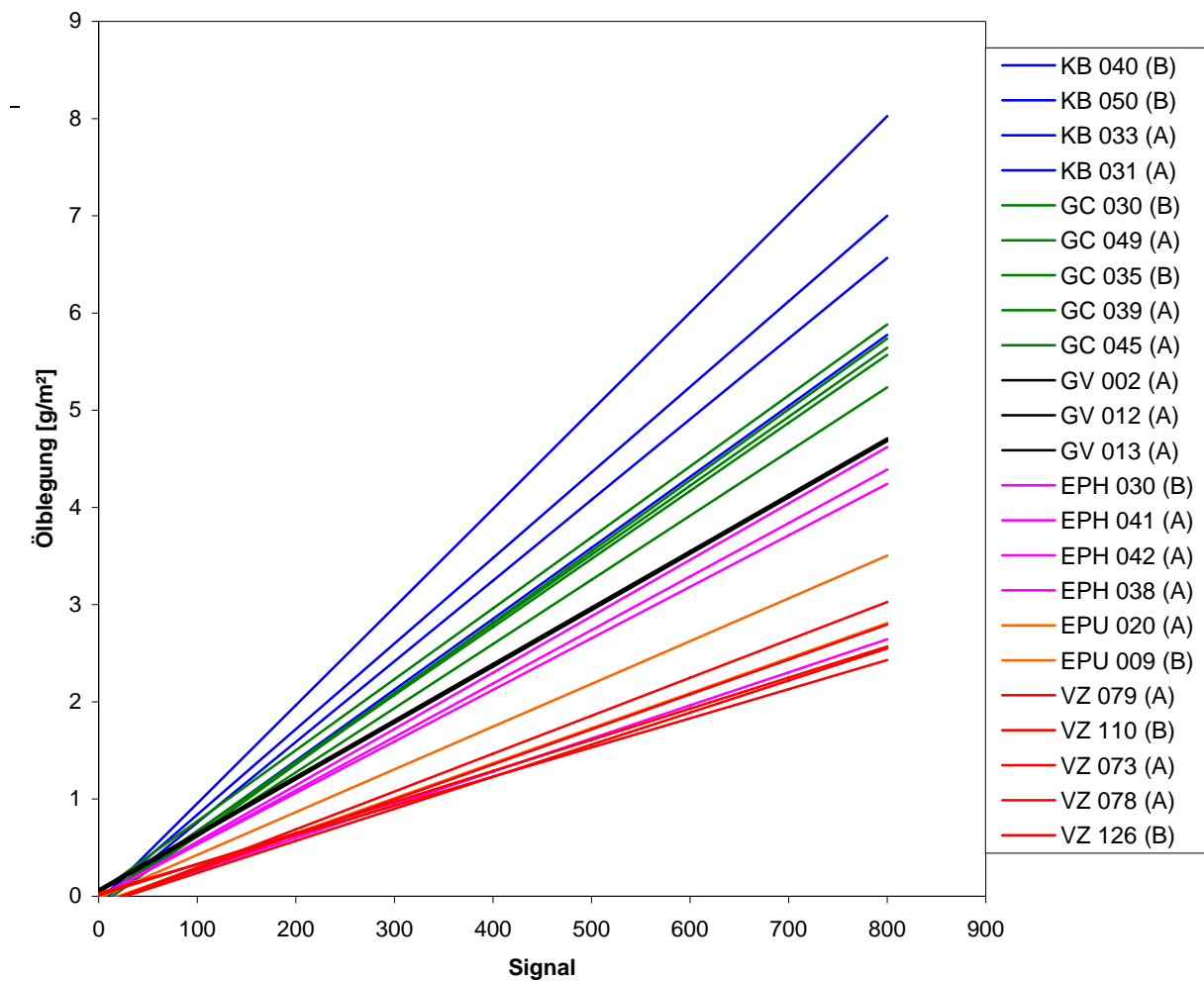
Stahlblech	Steigung	y-Achsenabschnitt	Verfahrensstandardabweichung	Bestimmtheitsmaß	Hersteller
KB 031	0,0101	- 0,0551	0,09 g/m <sup>2</sup>	0,989	A
KB 033	0,0099	- 0,0406	0,09 g/m <sup>2</sup>	0,990	A
KB 040	0,0083	- 0,0728	0,11 g/m <sup>2</sup>	0,986	B
KB 050	0,0073	- 0,0654	0,10 g/m <sup>2</sup>	0,988	B
VZ 073	0,0036	- 0,0842	0,10 g/m <sup>2</sup>	0,987	A
VZ 078	0,0033	- 0,0903	0,12 g/m <sup>2</sup>	0,980	A
VZ 079	0,0039	- 0,0929	0,11 g/m <sup>2</sup>	0,982	A
VZ 110	0,0032	0,0091	0,13 g/m <sup>2</sup>	0,979	B
VZ 126	0,0030	0,0304	0,11 g/m <sup>2</sup>	0,985	B
EPU 009	0,0032	0,0091	0,09 g/m <sup>2</sup>	0,989	B
EPU 020	0,0036	-0,0708	0,12 g/m <sup>2</sup>	0,982	A
EPH 030	0,0034	- 0,0766	0,11 g/m <sup>2</sup>	0,984	B
EPH 038	0,0053	0,0029	0,07 g/m <sup>2</sup>	0,993	A
EPH 041	0,0055	- 0,0115	0,09 g/m <sup>2</sup>	0,990	A
EPH 042	0,0058	- 0,0195	0,08 g/m <sup>2</sup>	0,991	A
GC 030	0,0071	- 0,0377	0,10 g/m <sup>2</sup>	0,988	B
GC 035	0,0073	-0,1023	0,10 g/m <sup>2</sup>	0,987	B
GC 039	0,0070	-0,0304	0,11 g/m <sup>2</sup>	0,986	A
GC 045	0,0073	0,0422	0,10 g/m <sup>2</sup>	0,988	A
GC 049	0,0066	- 0,0449	0,09 g/m <sup>2</sup>	0,991	A
GV 002	0,0058	0,0523	0,12 g/m <sup>2</sup>	0,982	A
GV 012	0,0058	0,0424	0,11 g/m <sup>2</sup>	0,984	A
GV 013	0,0058	0,0705	0,11 g/m <sup>2</sup>	0,983	A

Die Verfahrensstandardabweichung der Fünffachkalibrationen liegt immer unter 0,15 g/m<sup>2</sup> und erfüllt damit die technische Vorgabe. Eine wesentliche Erkenntnis der durchgeführten Untersuchungen ist die Tatsache, dass die Steigung der Kalibriergeraden vom Blechtyp abhängig ist. Abbildung 48 zeigt dies an den Einzelkalibrationen auf den beiden Blechen VZ 079 und EPH 038. Die Steigungen sind bei EPH signifikant höher als beim VZ.

Abbildung 49 zeigt das gleiche für die Fünffachkalibrationen unterschiedlicher Stahlbleche. Es bilden sich in der Reihenfolge zunehmender Steigung der Kalibriergeraden folgende Cluster aus: Jeweils ein Cluster bilden alle verzinkten Oberflächen (VZ, EPU), alle elektrolytisch verzinkten und phosphatierten Oberflächen (EPH), alle Galvanealten Oberflächen (GV), alle Granocoat beschichteten Oberflächen (GC) und alle Kaltband Oberflächen (KB).



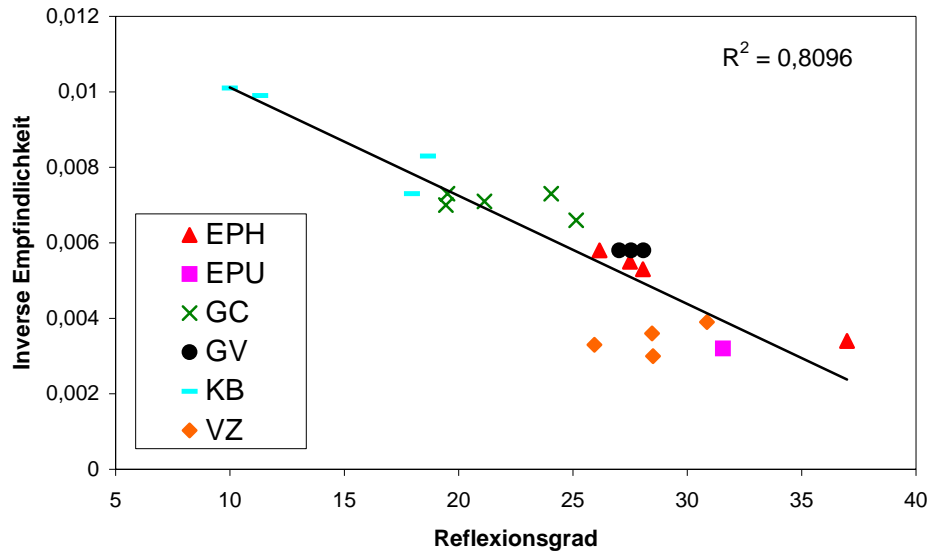
**Abbildung 48:** Kalibriergeraden für die Stahlbleche VZ 079 und EPH 038, Auftragung von Industrieöl IAM (Einzelkalibrationen).



**Abbildung 49:** Fünffachkalibrationen des Industrieöls IAM mit allen gemessenen Stahlblechen für die einzelnen Blechtypen (Kaltband (KB), Granocoat (GC), Galvanealt (GV), Elektrolytisch verzinkt und phosphatiert (EPH), Elektrolytisch verzinkt (EPU), Feuerverzinkt (VZ)) von verschiedenen Chargen und Herstellern (A,B).

Dementsprechend ist die Kalibration vom Typ des Stahlblechs, also der Oberflächenbeschichtung abhängig. Die Steigung der Kalibration kann wie oben beschrieben in einzelne Cluster eingeteilt werden. Diese Unterschiede können mit dem unterschiedlichen Reflexionsvermögen der Stahlbleche erklärt werden. Je besser die Metalloberfläche reflektiert, umso mehr Licht steht für die Anregung der Fluoreszenz zur Verfügung. Dieses ist in Abbildung 50 gezeigt. Dort wurde die Steigung der Kalibriergeraden<sup>5</sup> gegen die mit dem Spektrometer der Firma IKS Opto Electronic gemessene Reflexion bei 432 nm, also dem Emissionsmaximum des Öls aufgetragen. Die Reflexionswerte der einzelnen Oberfläche sind in Tabelle 35, im Anhang dargestellt.

<sup>5</sup> Die Steigung der Kalibriergeraden entspricht der inversen Empfindlichkeit der Kalibration (siehe Abschnitt 2.5.1).

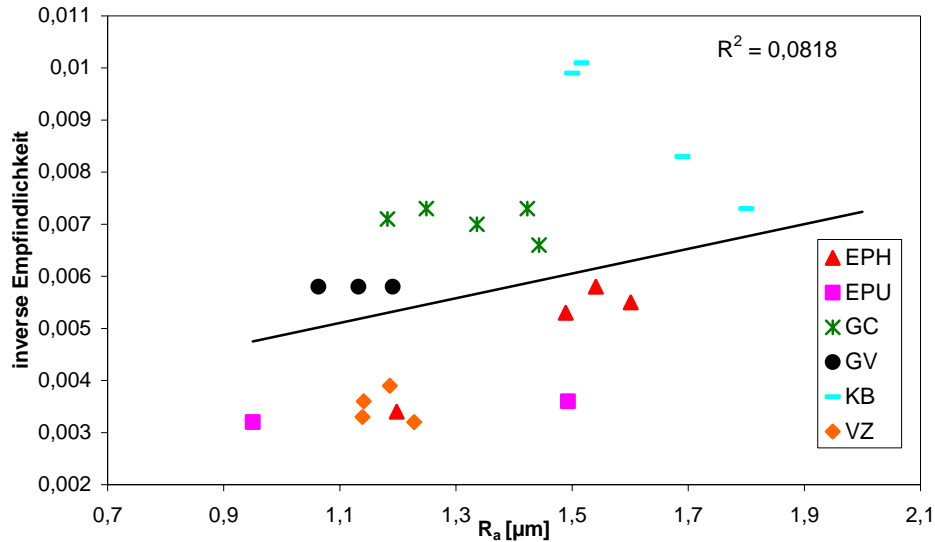


**Abbildung 50:** Auftragung der inversen Empfindlichkeit gegen die Reflexion.

Abbildung 50 zeigt, dass die inverse Empfindlichkeit mit steigendem Reflexionsgrad abnimmt, die Empfindlichkeit steigt also mit der Reflexion an. Bei einer schwach reflektierenden Oberfläche wird ein großer Teil der Strahlung von der Blechoberfläche absorbiert und steht daher nicht zur Anregung der Fluoreszenz zur Verfügung, weshalb die Empfindlichkeit bei schwach reflektierenden Oberflächen geringer ist. Bei stark reflektierenden Oberflächen hingegen wird nur ein sehr kleiner Teil der Strahlung absorbiert, da diese Oberflächen wie ein Spiegel wirken. Der Großteil der Strahlung wird also von der Blechoberfläche reflektiert und zur Fluoreszenzanregung genutzt. Daher ist die Fluoreszenzintensität bei stark reflektierenden Oberflächen deutlich stärker als bei schwach reflektierenden [123].

Außerdem ist die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass die Steigung der Kalibrationsgeraden von der Rauheit der Oberfläche abhängig ist. Die gemessenen Rauheitsparameter sind in Tabelle 36, im Anhang dargestellt. Um herauszufinden, ob ein signifikanter Zusammenhang zwischen der Kalibriergeraden und der Rauheit besteht, wurden die ermittelten Rauheitswerte gegen die inverse Empfindlichkeit aufgetragen. Als Rauheitswerte stehen der  $R_a$ -Wert, der  $R_z$ -Wert und der PC-Wert zur Verfügung (siehe Abschnitt 3.1.5). Die Auftragung des  $R_a$ -Wertes gegen die inverse Empfindlichkeit ist in Abbildung 51 gezeigt.





**Abbildung 51:** Auftragung inverse Empfindlichkeit gegen  $R_a$ .

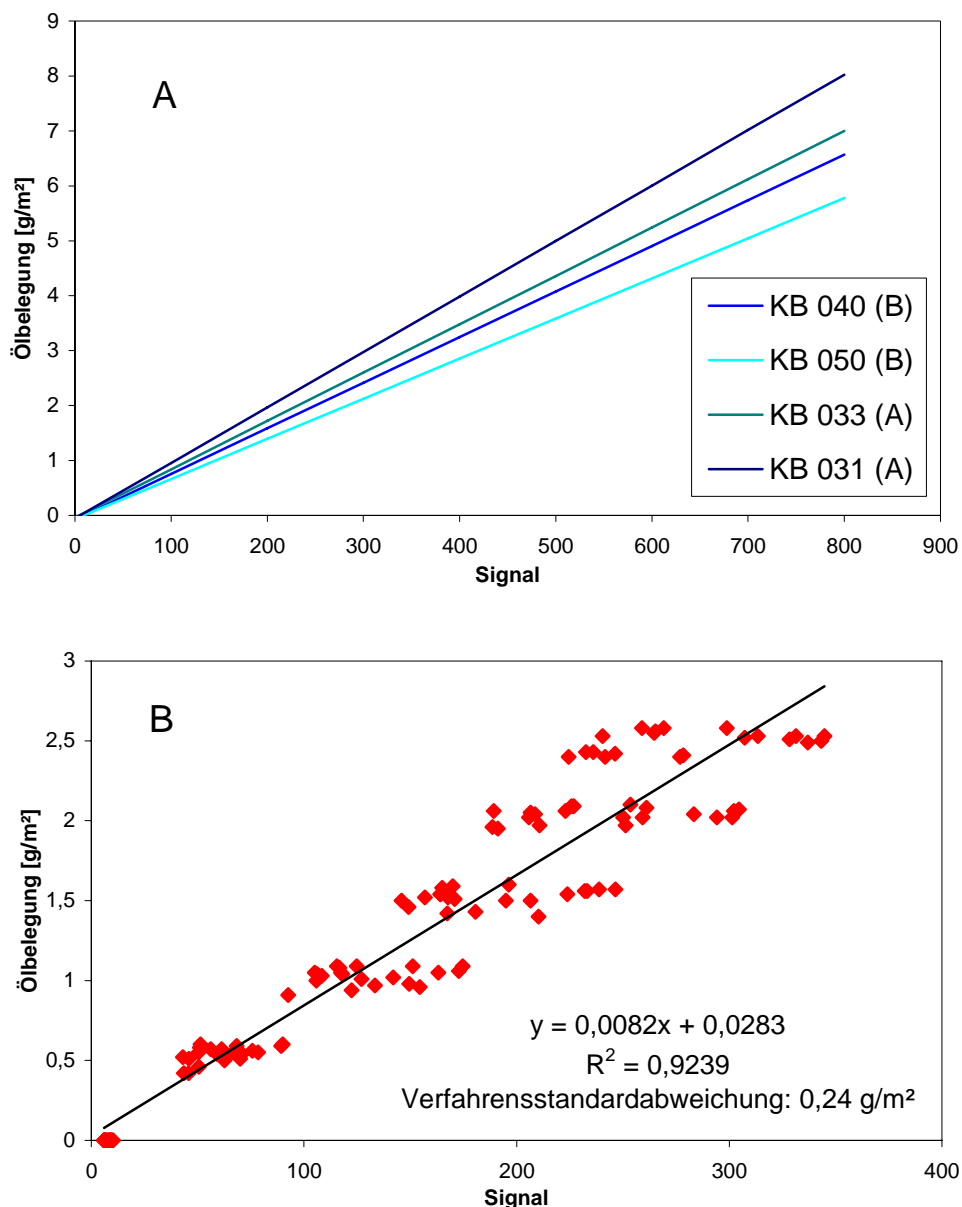
Wie in dieser Abbildung zu erkennen ist, besteht kein signifikanter Zusammenhang zwischen dem  $R_a$ -Wert und der inversen Empfindlichkeit. Auch durch Auftragung der inversen Empfindlichkeit gegen den  $R_z$ -Wert und den PC-Wert konnte keine Abhängigkeit festgestellt werden, denn  $R^2$  lag bei allen Auftragungen unter 0,30 (siehe Abbildung 100 und Abbildung 101 im Anhang). Greift man nur die  $R_a$ -Werte für einen bestimmten Stahltyp heraus, so ergibt sich in machen Fall doch ein Zusammenhang. Darauf wird im weiteren Verlauf der Arbeit noch näher eingegangen.

### 3.3.5. Zusammenfassen von Kalibrationen nach Blechtyp und Hersteller

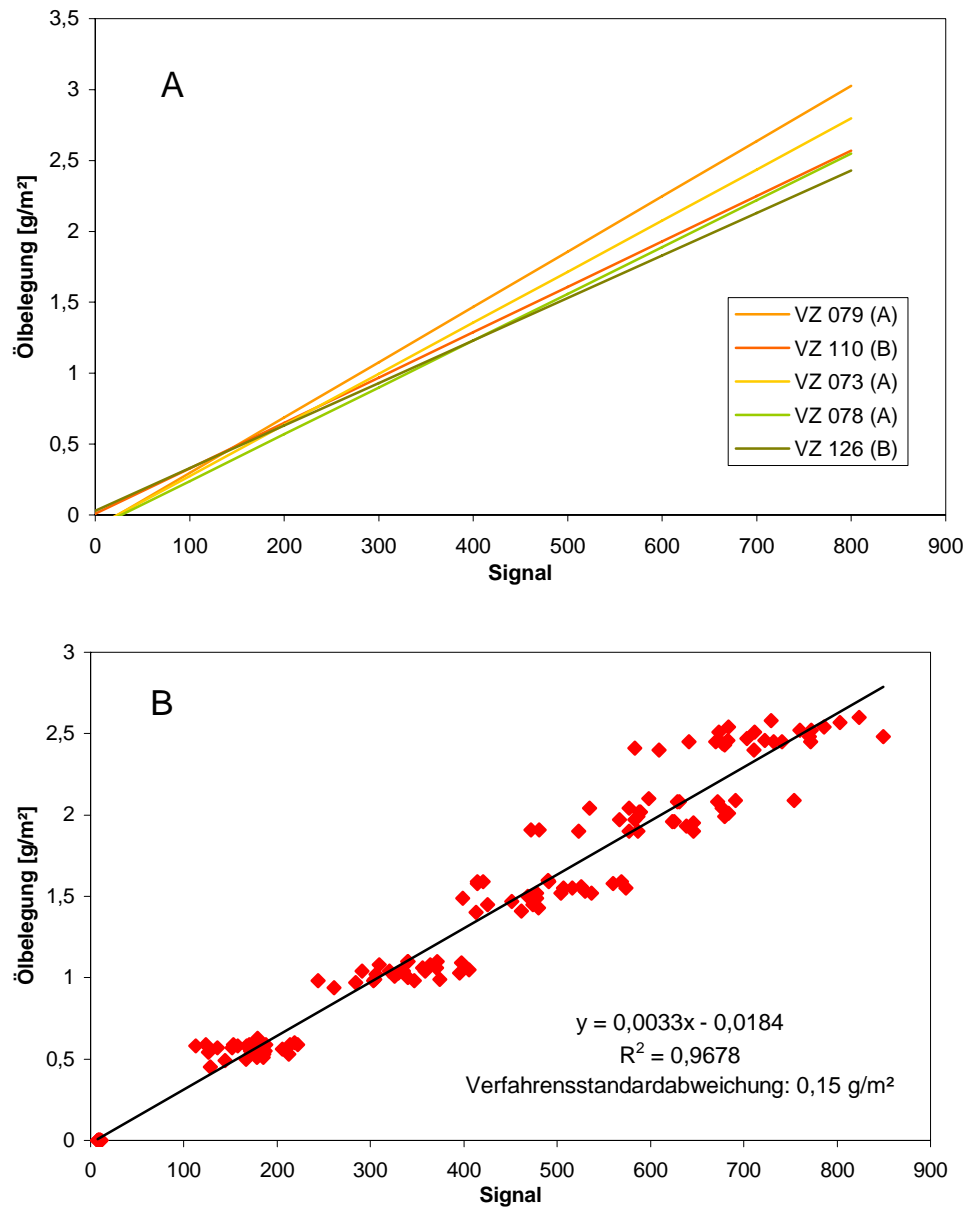
Abbildung 49 zeigt, dass sich eine Fülle von Kalibrationen ergeben. Diese vielen Kalibrationen alle vorzuhalten und langfristig zu pflegen ist für eine prozessanalytische Anwendung kaum praktikabel. Daher wurden die Kalibrationen für einen bestimmten Stahltyp jeweils zu einer globalen Kalibration zusammengefasst. Die Zusammenfassung nach Blechtyp ergibt sich aus der Abhängigkeit der Kalibration von der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche. Allerdings spielen neben den chemischen Oberflächeneigenschaften auch physikalische Eigenschaften, wie die Struktur der Oberfläche eine Rolle. Die Struktur der Oberfläche ist Abhängig vom Hersteller, da verschiedene Hersteller unterschiedliche Texturierungsverfahren nutzen. Bei der Texturierung wird in die Oberfläche nach der Oberflächenveredlung wie z.B. dem Verzinken eine Struktur auf die Oberfläche gebracht. Dies erfolgt abschließend beim Walzvorgang. Nur beim Granocoat wird nach dem Walzen auf diese Oberflächenstruktur noch eine organische Beschichtung aufgebracht.

## 3.3.5.1. Zusammenfassung nach Stahltyp

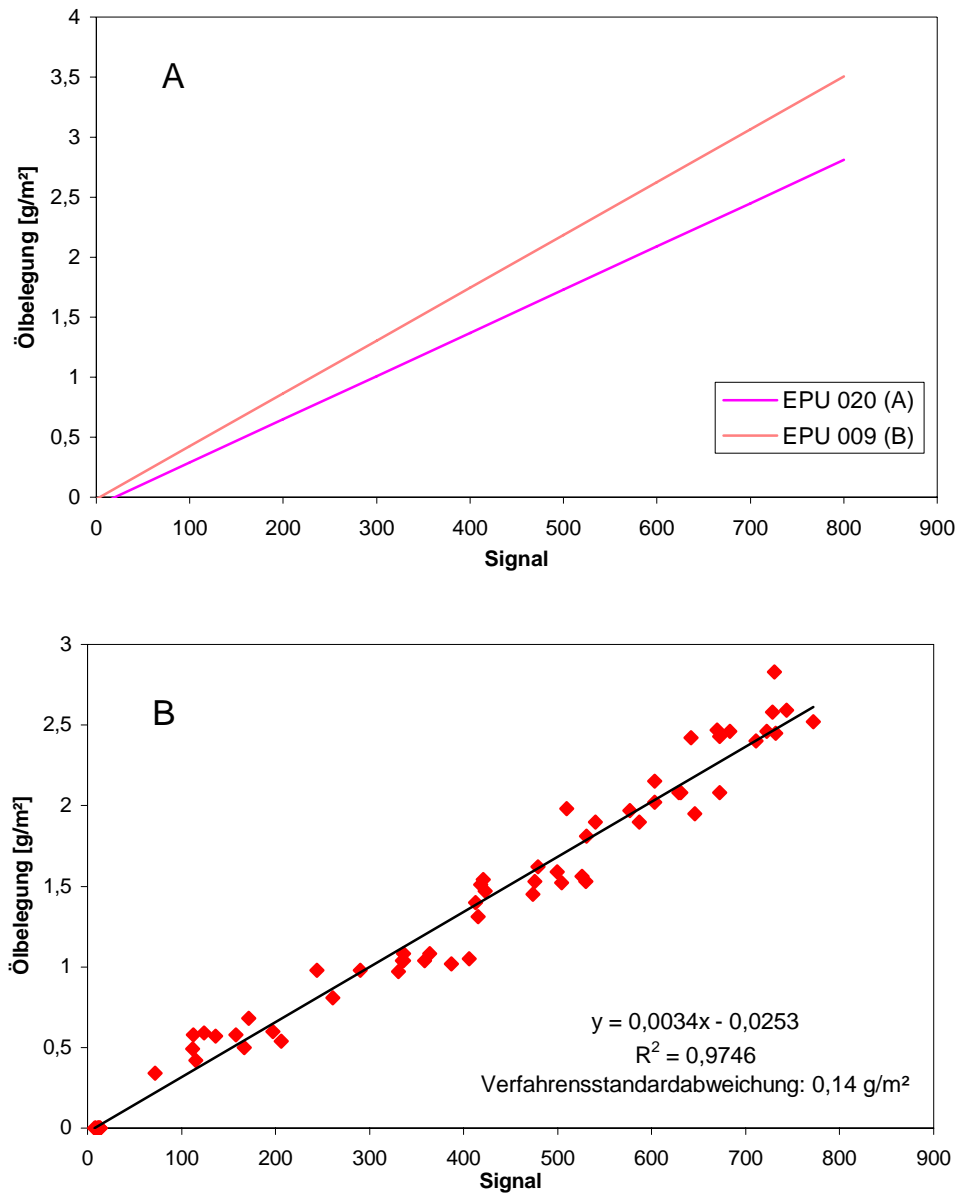
Abbildung 52 bis Abbildung 57 zeigen für jeden Blechtyp die an unterschiedlichen Blechen erstellte Fünffachkalibration (A) und die Zusammenfassung zu einer globalen oberflächenspezifischen Kalibration (B). Abbildung 58 zeigt die Regressionsgeraden für alle so erstellten globalen oberflächenspezifischen Kalibrationen und in Tabelle 18 zeigt die zugehörigen Daten.



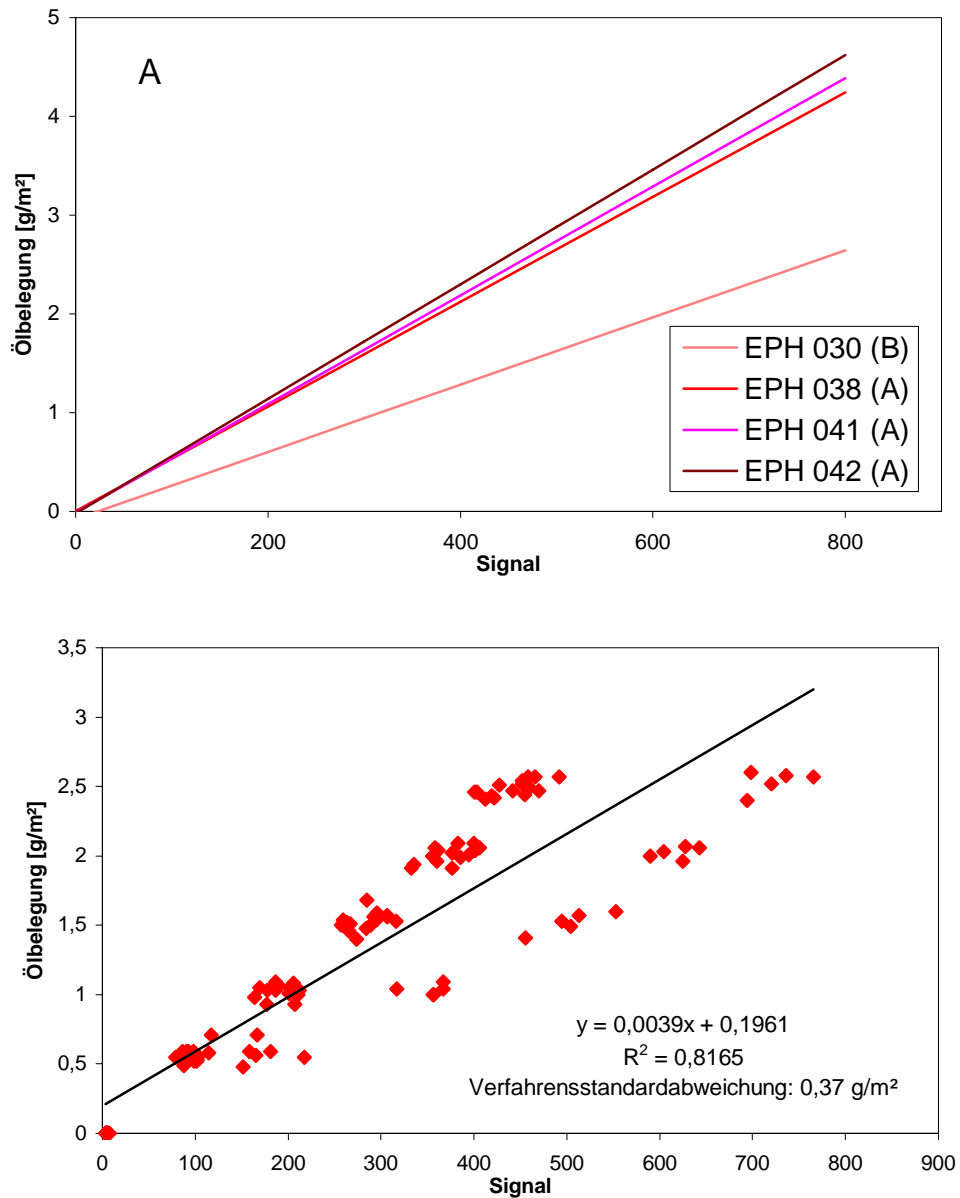
**Abbildung 52:** Kalibration der Kaltband Stahlbleche, Belegung mit Industrieöl IAM: Fünffachkalibrationen mit verschiedenen Einzelblechen unterschiedlicher Hersteller (A) und globale oberflächenspezifische Kalibration (B).



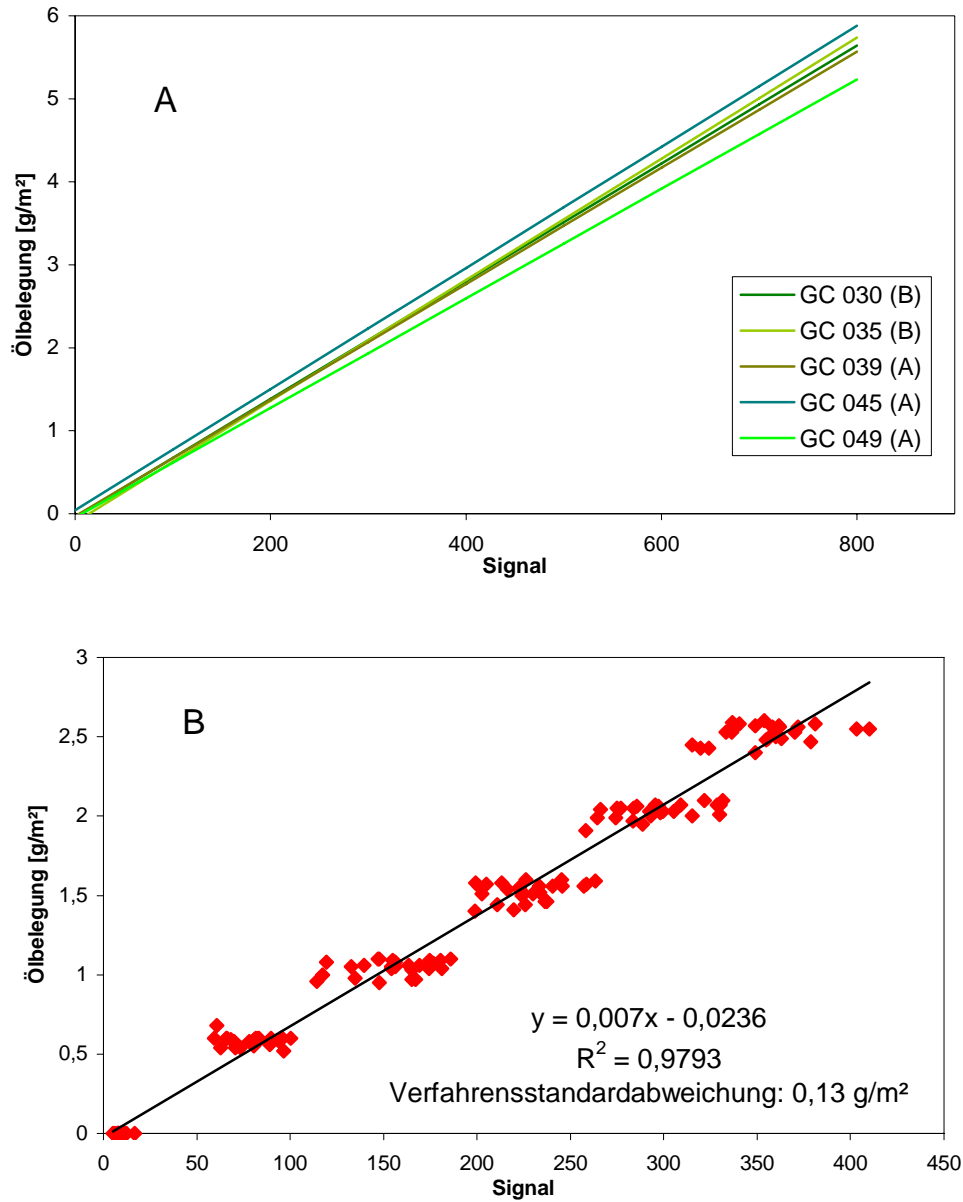
**Abbildung 53:** Kalibration der feuerverzinkten Stahlbleche, Belegung mit Industrieöl IAM: Fünffachkalibrationen mit verschiedenen Einzelblechen unterschiedlicher Hersteller (A) und globale oberflächenspezifische Kalibration (B).



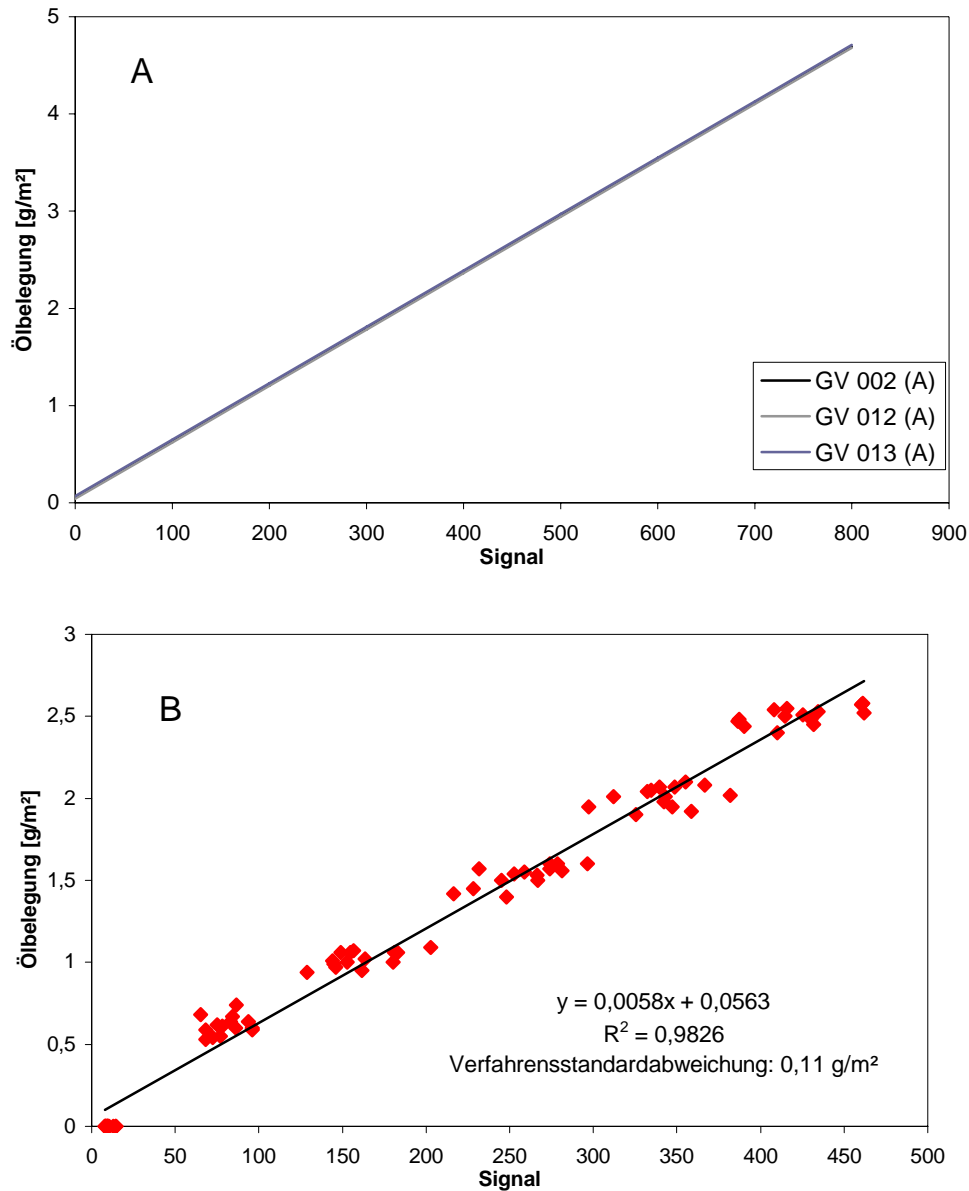
**Abbildung 54:** Kalibration der elektrolytisch verzinkten Stahlbleche Belegung, mit Industrieöl 1AM: Fünffachkalibrationen mit verschiedenen Einzelblechen unterschiedlicher Hersteller (A) und globale oberflächenspezifische Kalibration (B).



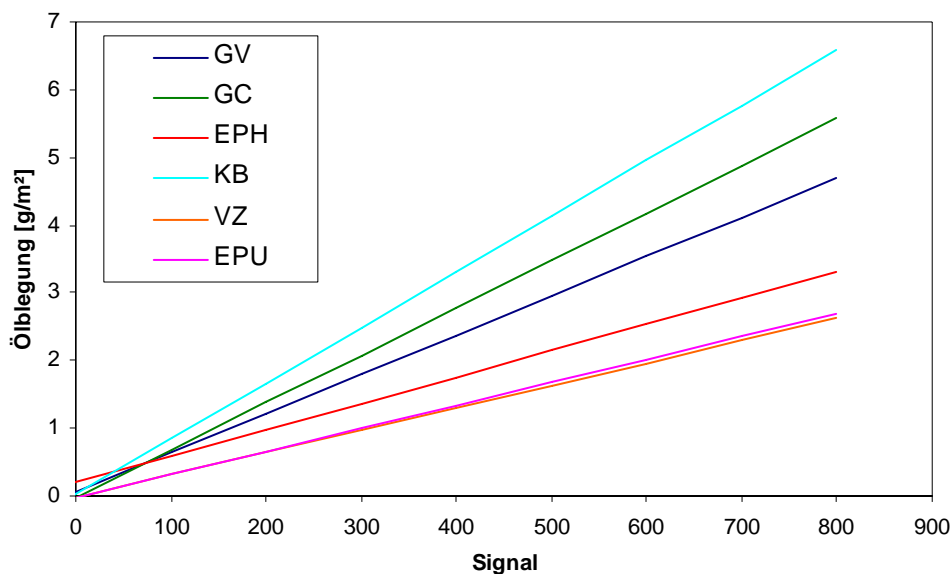
**Abbildung 55:** Kalibration der elektrolytisch verzinkten und phosphatierten Stahlbleche, Belegung mit Industrieöl IAM: Fünffachkalibrationen mit verschiedenen Einzelblechen unterschiedlicher Hersteller (A) und globale oberflächenspezifische Kalibration (B).



**Abbildung 56:** Kalibration der Granocoat beschichteten Stahlbleche, Belegung mit Industrieöl IAM: Fünffachkalibrationen mit verschiedenen Einzelblechen unterschiedlicher Hersteller (A) und globale oberflächenspezifische Kalibration (B).



**Abbildung 57:** Kalibration der galvanealten Stahlbleche Belegung, mit Industrieöl 1AM: Fünffachkalibrationen verschiedener Einzelbleche (A) und globale oberflächenspezifische Kalibration (B).



**Abbildung 58:** Globale oberflächenspezifische Kalibrationen der unterschiedlichen Oberflächen bei Kalibration mit dem Industrieöl 1AM.

**Tabelle 18:** Regressionskoeffizienten, Verfahrensstandardabweichung und Bestimmtheitsmaße bei globalen Kalibrationen nach Stahltyp.

Stahlblech	Steigung	y-Achsenabschnitt	Verfahrensstandardabweichung	Bestimmtheitsmaß
KB	0,0082	0,0283	0,24 g/m <sup>2</sup>	0,924
VZ	0,0033	- 0,0184	0,15 g/m <sup>2</sup>	0,968
EPU	0,0034	- 0,0253	0,14 g/m <sup>2</sup>	0,975
EPH	0,0039	0,1961	0,37 g/m <sup>2</sup>	0,817
GC	0,0070	- 0,0236	0,13 g/m <sup>2</sup>	0,973
GV	0,0058	0,0563	0,11 g/m <sup>2</sup>	0,983

Die Steigungen der aus den Fünffachkalibrationen resultierenden Kalibriergeraden für ein und denselben Stahltyp weichen zum Teil stark voneinander ab. Bei den Granocoat (GC) (Abbildung 56) und den galvanealten Oberflächen (GV) (Abbildung 57) sind die Abweichungen gering. Bei dem Rest der Bleche sind die Abweichungen zum Teil groß, was darauf zurückzuführen ist, dass die für die Kalibration verwendeten Stahlbleche zum Teil von unterschiedlichen Herstellern stammen.

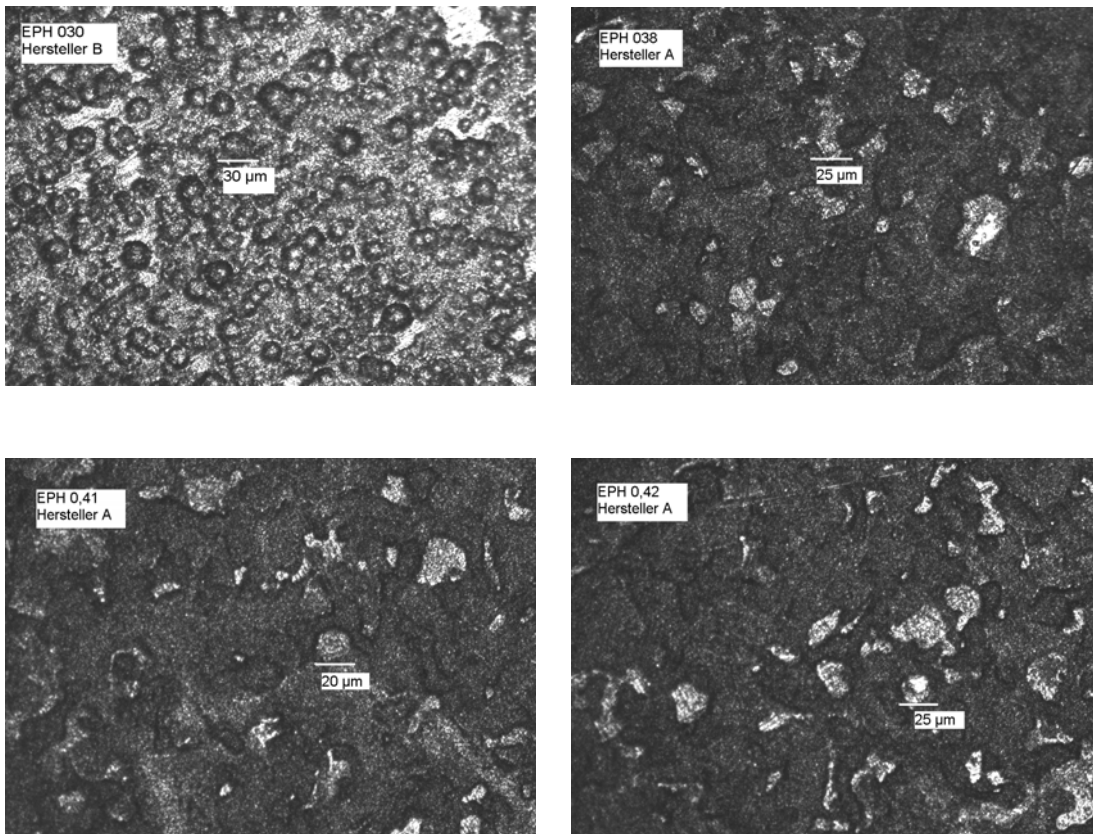
Dies führt im Extremfall dazu, dass die technische Vorgabe einer Verfahrensstandardabweichung von maximal 0,15 g/m<sup>2</sup> deutlich überschritten wird. Dies gilt für Kaltband (KB) und elektrolytisch verzinkte und phosphatierte Stahlbleche (EPH) (siehe Tabelle 18). Im nächsten Abschnitt soll daher systematisch untersucht werden, ob eine Auftrennung der Kalibrationen nach Hersteller eine Verbesserung bringt.



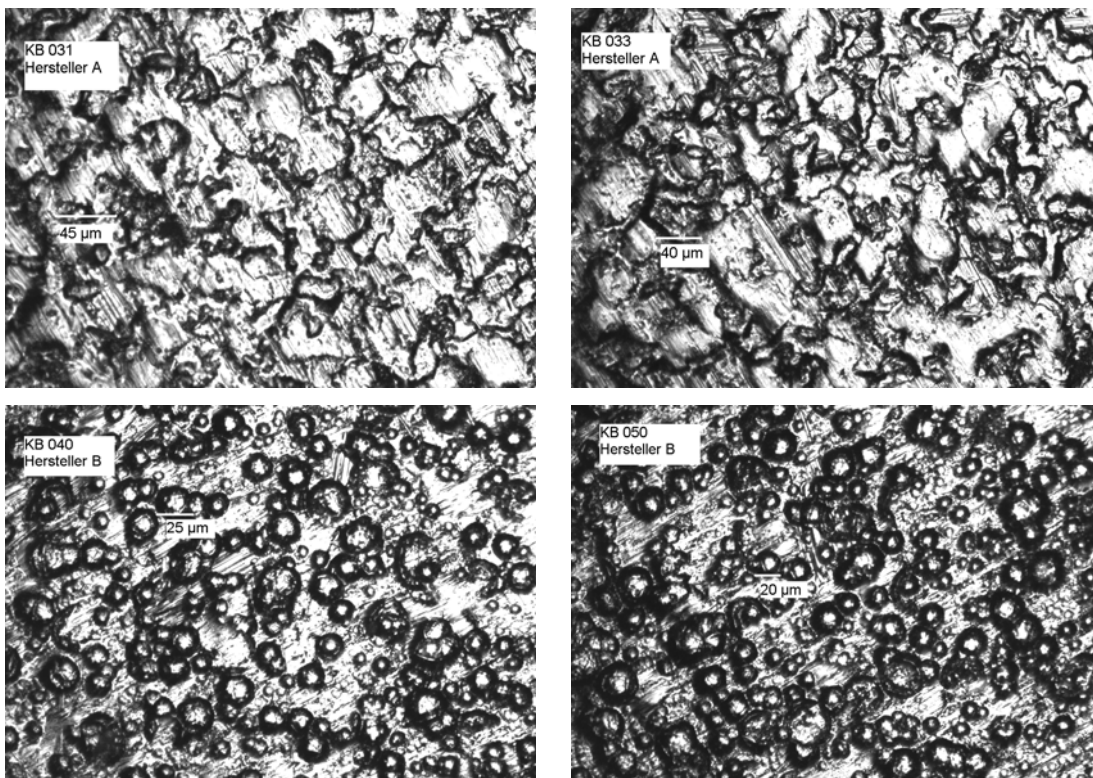
#### 3.3.5.2. Zusammenfassung der Kalibrationen nach Stahltyp und Hersteller

Die Bleche eines bestimmten Stahltyps können sich je nach Hersteller durch ihre Oberflächenstruktur unterscheiden. Die physikalische Oberflächenstruktur kommt durch die Texturierung der Bleche zustande. Die Stahlhersteller A und B benutzen zur abschließenden Texturierung der Stahlbleche unterschiedliche Verfahren. Stahlhersteller A benutzt hierfür das EDT-Verfahren (electrical discharge texturing). Beim EDT-Verfahren werden Elektroden radial an die rotierende Walzenoberfläche gefahren und oszilliert. Zwischen Walze und Elektrode entsteht durch den Erodierimpuls eine Dipolbrücke, sodass elektrischer Strom fließen kann. Dadurch wird ein kleiner Teil der Walzoberfläche geschmolzen. Durch das anschließende Ausschalten des Erodierimpulses wird der geschmolzene Teil aus der Walze herausgeschleudert. Dadurch entsteht in der Walze eine Textur, die beim Dressieren auf das Stahlblech übertragen wird. Die Rauheit der Walzentextur kann dabei durch die angelegte Spannung, die Steuerzeiten und den Abstand der Elektroden verändert werden. Mit Hilfe einer Walze, die auf diese Weise durch das EDT-Verfahren texturiert wurde, entstehen Oberflächenrauheiten auf dem Blech die stochastisch verteilt sind und eine Porentiefe bzw. Rauheit zwischen  $0,8\mu\text{m}$  und  $10\mu\text{m}$  haben [124].

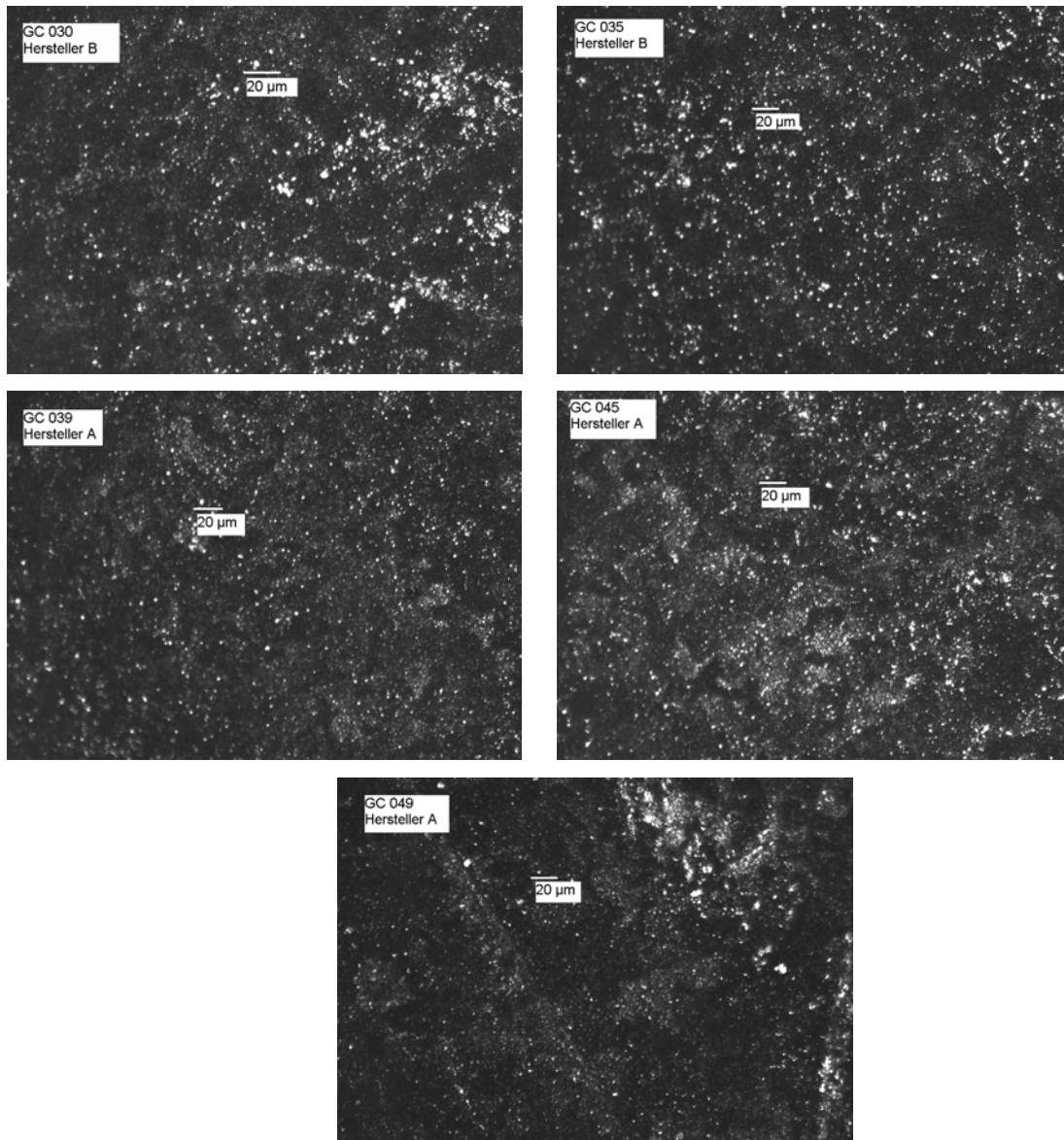
Stahlhersteller B nutzt für die Dressierwalzen das Pretex (Precision Texturing) - Verfahren. Bei diesem Verfahren wird die Walze durch das von der Firma Salzgitter AG patentierte Topochrom Verfahren elektrolytisch hartverchromt [125]. Dazu wird die Walze in einem Reaktor mit Chrom Elektrolyten umgeben. Während des Beschichtungsvorganges werden die Chrom-Ionen reduziert und an der als Kathode dienenden Walzenoberfläche metallisch abgeschieden. Dadurch entstehen auf der Walzenoberfläche kugelförmige Strukturelemente, die beim Dressieren in das Stahlblech eingewalzt werden. Diese Unterschiede sind auch bei den optischen Aufnahmen zu erkennen, die in Abbildung 59 bis Abbildung 61 gezeigt sind. Die Granocoat beschichteten Stahlbleche unterschiedlicher Hersteller zeigen kaum Unterschiede in der Oberflächenstruktur (siehe Tabelle 18). Denn die organische Schutzschicht („Granocoat“) wird zum Schluss auf die Oberfläche aufgebracht, also nach der Texturierung, sodass die durch Texturierung entstehenden Strukturelemente überdeckt sind [126]. Da nur galvanealte Stahlbleche vom Stahlhersteller A zur Verfügung standen, war es nicht möglich eine Aussage darüber zu treffen, ob bei dieser Art von Oberfläche eine Trennung nach Herstellern notwendig werden könnte.



**Abbildung 59:** Mikroskopische Aufnahmen der elektrolytisch verzinkten und phosphatieren (EPH) Stahlbleche.



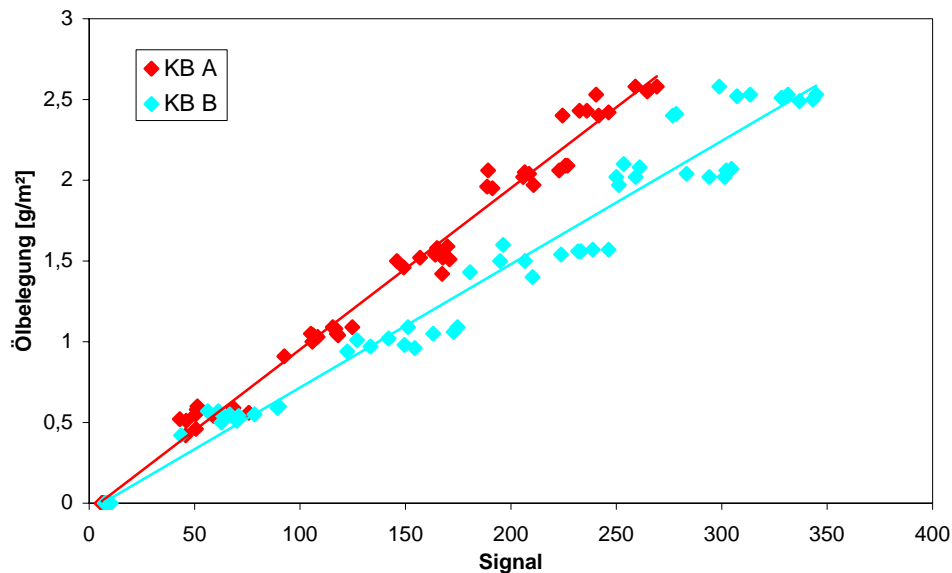
**Abbildung 60:** Mikroskopische Aufnahmen der Kaltband (KB) Bleche.



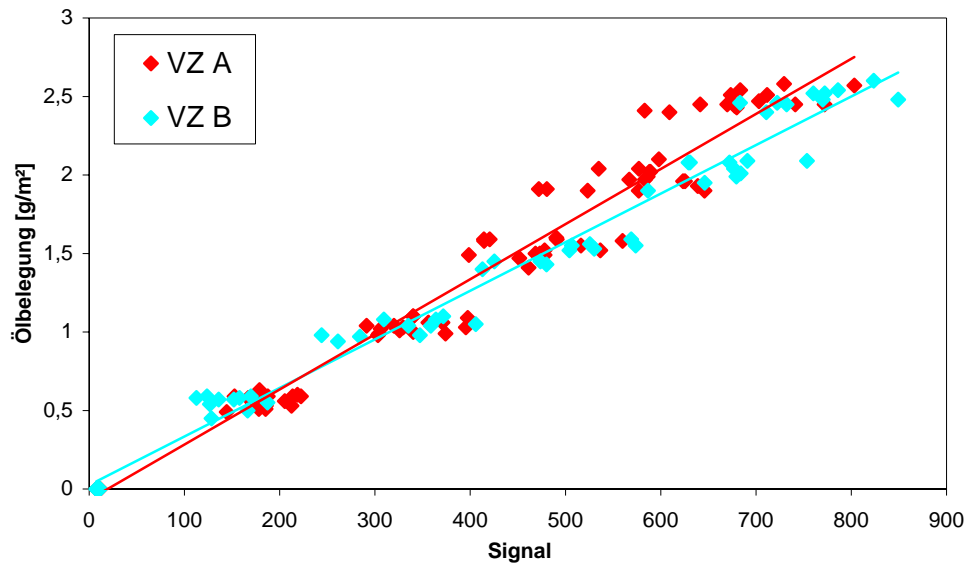
**Abbildung 61:** *Mikroskopische Aufnahmen der Granocoat (GC) beschichteten Stahlbleche.*

Anhand von Abbildung 59 und Abbildung 60 ist der Unterschied in der Oberflächenstruktur, der durch die Texturierung entsteht, zu erkennen. Die Stahlbleche von Stahlhersteller B zeigen kugelförmige Vertiefungen, sogenannte Kalotten, die durch das oben erwähnte Topochrom Verfahren erzeugt werden. Diese Kalotten variieren etwas in der Größe und neigen zur Clusterbildung. Sie sind das typische Texturierungsmuster des Stahlherstellers B. Beim Stahlhersteller A ist die Oberfläche durch willkürliche Vertiefungen charakterisiert. Diese sind die typischen Strukturelemente, die beim EDT-Verfahren auf die Blechoberfläche eingewalzt werden. Bei den Granocoat beschichteten Stahlblechen (Abbildung 61) ist weder bei den Blechen von Stahlhersteller A noch bei den Blechen von Stahlhersteller B eine Oberflächenstruktur zu erkennen, denn wie bereits erwähnt, wird die organische Schicht nach

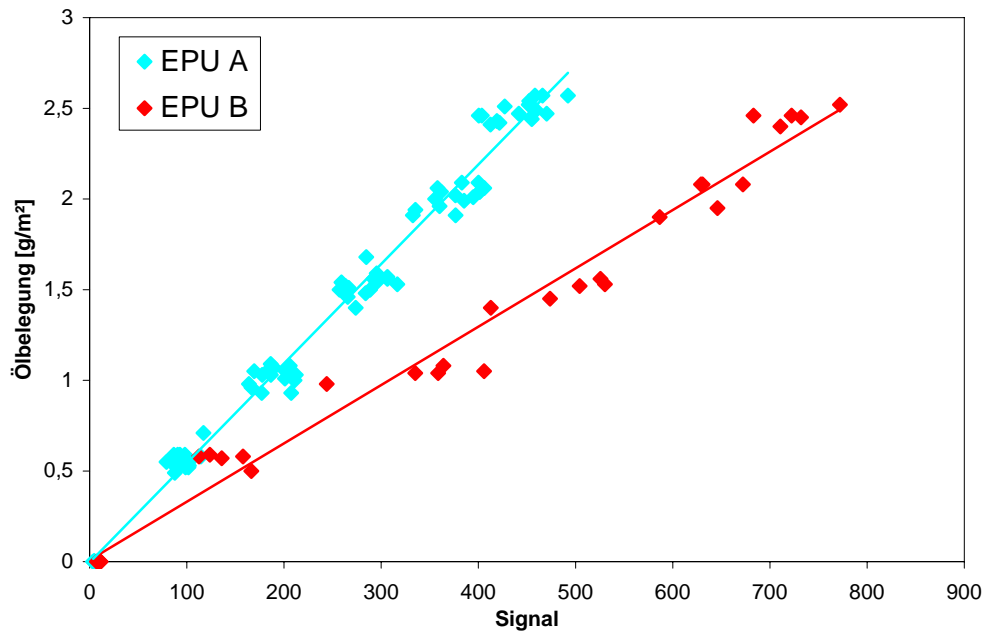
dem Texturieren auf die Blechoberfläche aufgebracht, sodass die vorhandenen Strukturelemente überdeckt werden. Wie bereits besprochen, sollen nun alle Kalibrationen (außer für Granocoat (GC) und galanealte (GV)) Bleche nach Hersteller (A, B) aufgetrennt werden. Die Ergebnisse zeigen Abbildung 62 bis Abbildung 65. In Abbildung 66 sind die endgültigen herstellerspezifischen globalen Kalibration gezeigt. Dort wurde, wie beschrieben eine Kalibration für jeden Stahlblechtyp und jeden Hersteller ermittelt. Bei den Granocoat beschichteten Stahlblechen ist es, wie bereits erwähnt, ausreichend eine globale Kurve für beide Hersteller aufzustellen. Die ermittelten Regressionskoeffizienten, die Verfahrensstandardabweichung und die Bestimmtheitsmaße sind in Tabelle 19 zusammenfasst.



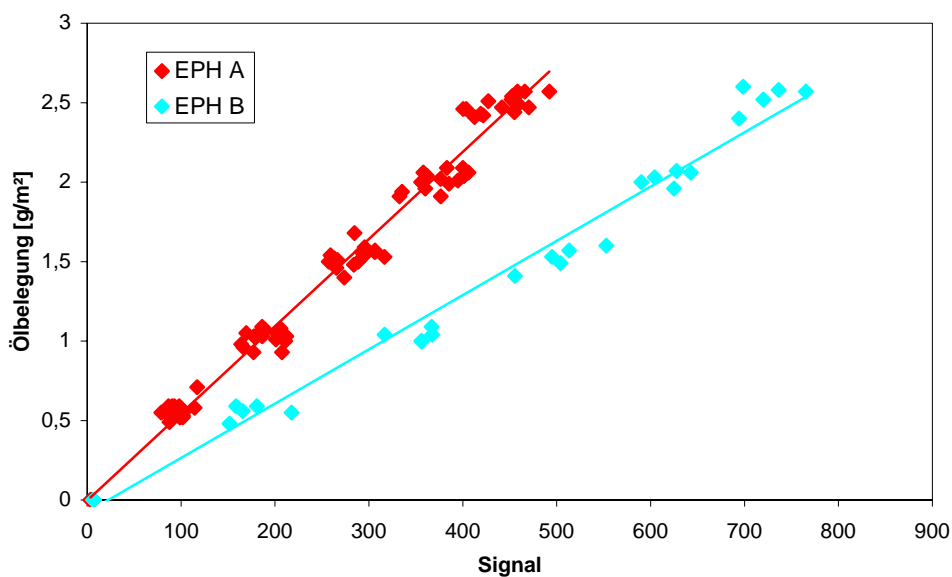
**Abbildung 62:** Globale nach Herstellern getrennte Kalibrationen der Kaltband Stahlbleche bei Kalibration mit dem Industrieöl IAM.



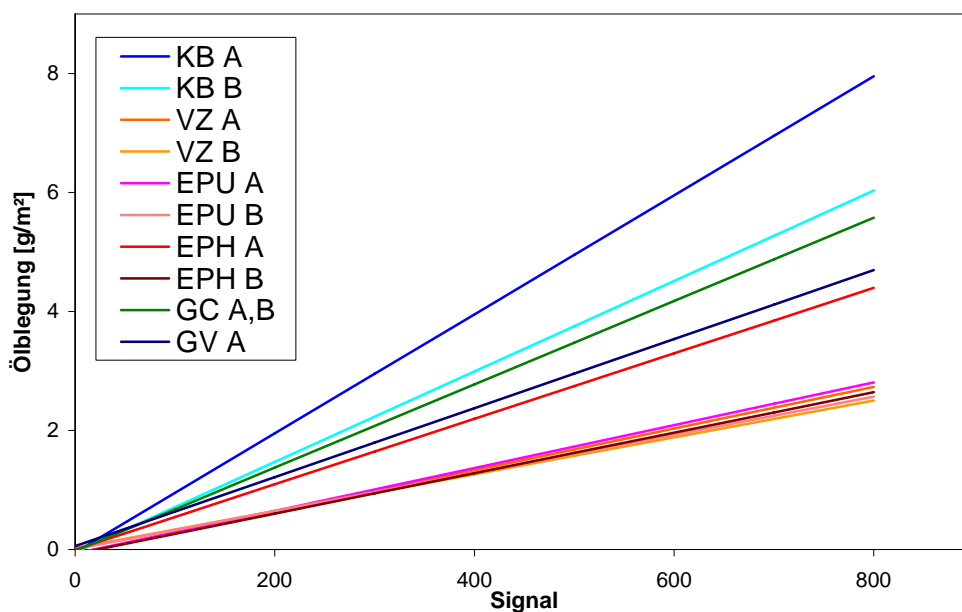
**Abbildung 63:** Globale nach Herstellern getrennte Kalibrationen der feuerverzinkten Stahlbleche bei Kalibration mit dem Industrieöl 1AM.



**Abbildung 64:** Globale nach Herstellern getrennte Kalibrationen der elektrolytisch verzinkten Stahlbleche bei Kalibration mit dem Industrieöl 1AM.



**Abbildung 65:** Globale nach Herstellern getrennte Kalibrationen der elektrolytisch verzinkten und phosphatierten Stahlbleche bei Kalibration mit dem Industrieöl IAM.



**Abbildung 66:** Endgültige herstellerspezifische globale Kalibrationen, Unterscheidung nach Stahltyp und Stahlhersteller, Kalibration mit dem Industrieöl IAM. Außer bei Granocoat (GC) und Galvanealten<sup>6</sup> (GV) Stahlblechen sind alle Kalibrationen Hersteller spezifisch.

<sup>6</sup> Bei den Galvanealte Stahlblechen (GV) standen nur Proben von Hersteller A zur Verfügung.

**Tabelle 19:** *Regressionskoeffizienten, Verfahrensstandardabweichung und Bestimmtheitsmaße für herstellerspezifische Kalibrationen mit dem Industrieöl IAM.*

Stahlblech	Steigung	y-Achsenabschnitt	Verfahrensstandardabweichung	Bestimmtheitsmaß
KB A	0,0100	- 0,0475	0,09 g/m <sup>2</sup>	0,989
KB B	0,0076	- 0,0475	0,15 g/m <sup>2</sup>	0,972
VZ A	0,0035	- 0,0678	0,15 g/m <sup>2</sup>	0,969
VZ B	0,0031	0,0249	0,12 g/m <sup>2</sup>	0,979
EPU A	0,0036	- 0,0708	0,12 g/m <sup>2</sup>	0,982
EPU B	0,0032	0,0091	0,09 g/m <sup>2</sup>	0,989
EPH A	0,0055	- 0,0035	0,09 g/m <sup>2</sup>	0,988
EPH B	0,0034	- 0,0766	0,11 g/m <sup>2</sup>	0,984
GC	0,0070	- 0,0236	0,13 g/m <sup>2</sup>	0,973
GV A	0,0058	0,0563	0,11 g/m <sup>2</sup>	0,983

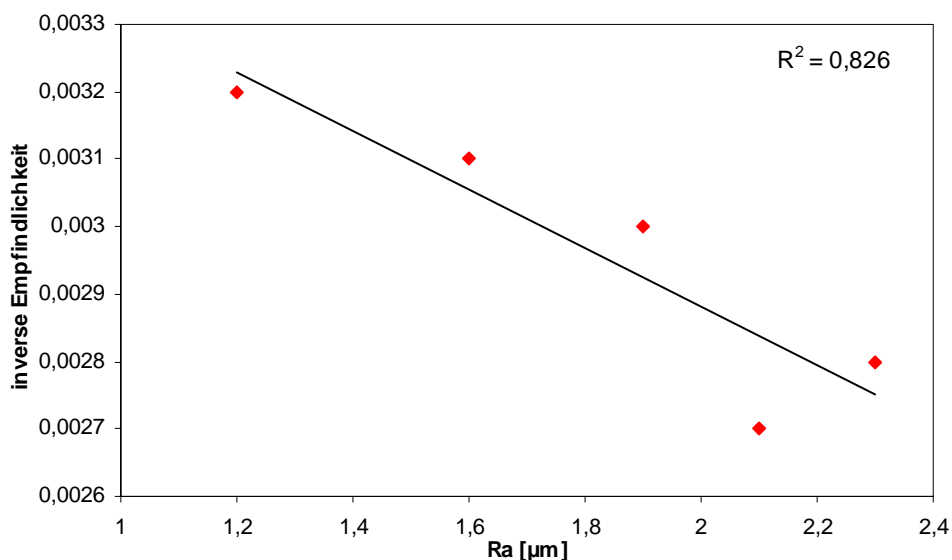
Anhand der Verfahrensstandardabweichungen in Tabelle 19 ist zu erkennen, dass durch die zusätzliche Trennung nach Herstellern genauere Ergebnisse erzielt werden können. Die Verfahrensstandardabweichung liegt nun auch im Falle von EPH und Kaltband (KB) nicht mehr über der technischen Vorgabe von 0,15 g/m<sup>2</sup>. Für EPH und Kaltband ist daher eine herstellerspezifische Kalibration unbedingt erforderlich. In allen anderen Fällen erhält man ebenfalls gewisse Verbesserungen. Ob dies allerdings den Aufwand von herstellerspezifischen Kalibrationen in der Praxis rechtfertigt ist eine andere Frage, insbesondere da die Weiterverarbeiter von Blechen häufig den Stahlhersteller gar nicht kennen. Außer für KB und EPH dürfte die nicht herstellerspezifische Kalibration (Tabelle 18) durchaus genügen.

Aus Abbildung 49 auf Seite 87 und Tabelle 17 auf Seite 85 ist zu erkennen, dass sich die Steigungen der Kalibrationsgeraden für unterschiedliche Bleche des gleichen Typs und Herstellers auch noch unterscheiden. Als Ursache hierfür könnte die Rauheit in Frage kommen. Die aus Rauheitsmessungen resultierenden  $R_a$ -Werte unterscheiden sich teilweise erheblich voneinander, wie Tabelle 36 auf Seite 154 im Anhang zeigt. Daher stellt sich die Frage ob die Rauheit einen Einfluss auf die Steigung der Kalibriergeraden hat. Dies wurde untersucht, indem von einer Reihe von feuerverzinkten Blechen des Stahlherstellers B Rauheitsmessungen durchgeführt und dann mit dem Industrieöl IAM Fünffachkalibrationen erstellt wurden. Anschließend wurde die inverse Empfindlichkeit, also die Steigung der

Kalibriergerade gegen den  $R_a$ -Wert aufgetragen. Die zu Grunde liegenden Daten zeigt Tabelle 20.

**Tabelle 20:** Kalibrationsdaten (für Industrieöl 1AM) und Rauheitswerte  $R_a$

Stahlblech	Steigung (inverse Empfindlichkeit)	y-Achsenabschnitt	Verfahrensstandardabweichung	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]
VZ 102 U	0,0028	- 0,0781	0,12 g/m <sup>2</sup>	2,3
VZ 110	0,0032	0,0091	0,13 g/m <sup>2</sup>	1,2
VZ 111 U	0,0031	- 0,1115	0,13 g/m <sup>2</sup>	1,6
VZ 117 U	0,0027	- 0,0254	0,12 g/m <sup>2</sup>	2,1
VZ 126	0,0030	0,0304	0,11 g/m <sup>2</sup>	1,9



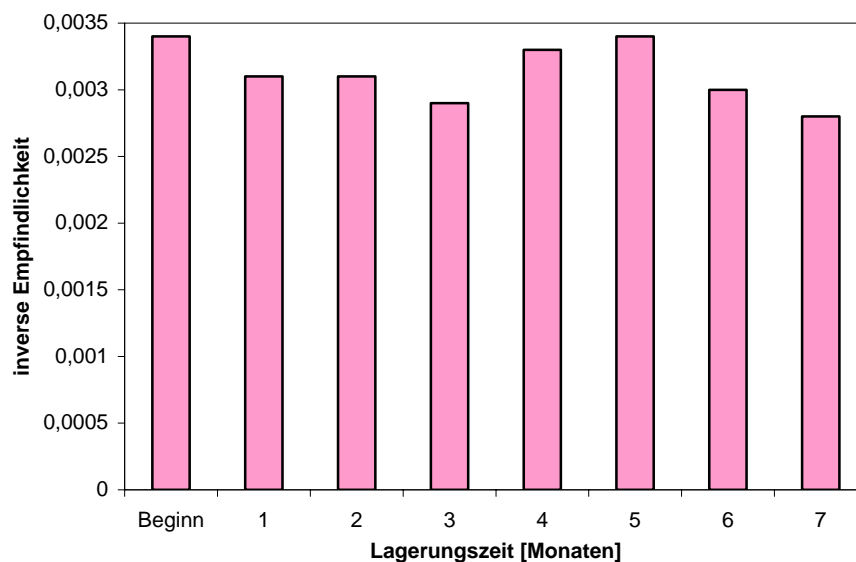
**Abbildung 67:** Auftragung der inversen Empfindlichkeit der Zink-Reihe des Stahlherstellers B gegen die Rauheit bei Kalibration mit dem Industrieöl 1AM.

Anhand von Abbildung 67 ist zu erkennen, dass bei der Auftragung der inversen Empfindlichkeit gegen die Rauheit ein durchaus signifikanter Zusammenhang zu erkennen ist, der sich in einem Bestimmtheitsmaß von 0,83 äußert. Eine Abhängigkeit der Lage der Kalibriergeraden von der Rauheit ist also erkennbar. Mit steigender Rauheit nimmt die Empfindlichkeit zu. Diese Abhängigkeit kann aber nur festgestellt werden, wenn eine Oberfläche eines bestimmten Stahlherstellers betrachtet wird, denn die Texturing des jeweiligen Stahlherstellers hat einen dominierenden Einfluss. Dem gegenüber ist der Einfluss der Variation der Rauheit nur gering.

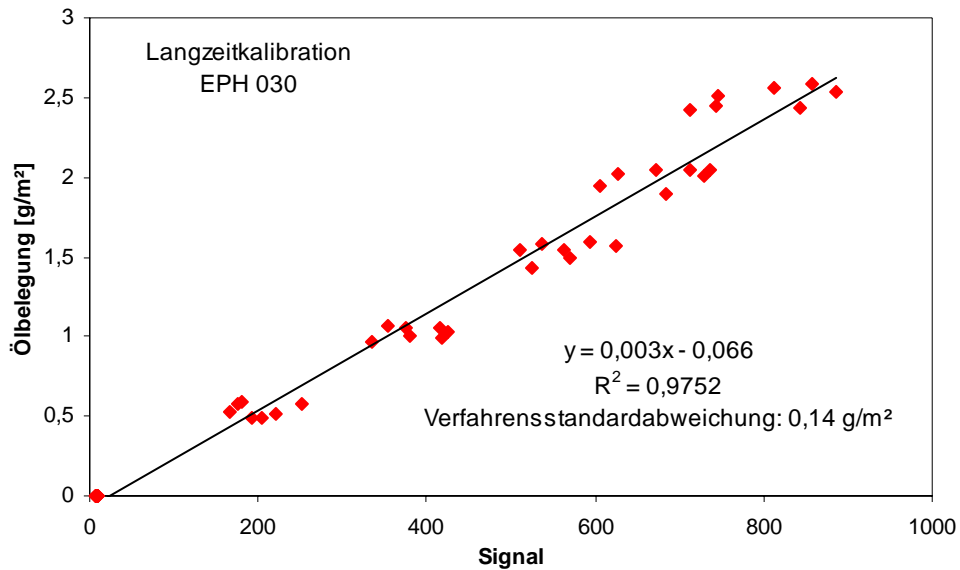


### 3.3.6. Veränderung der Kalibration mit der Zeit

Um herauszufinden, ob sich die Kalibrationen mit der Zeit während Lagerung des Öls an normaler Laborluft bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß verändern, wurden über einen Zeitraum von 7 Monaten jeweils Einzelkalibrationen auf dem Stahlblech EPH 030 mit dem Industrieöl 1AM erstellt. Die Kalibrationen erfolgten in der gleichen Art und Weise wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Die Kalibrationen wurden anschließend miteinander verglichen. In Abbildung 68 wurde die inverse Empfindlichkeit (Steigung der Kalibration) gegen die Lagerung des Öls aufgetragen. Abbildung 69 zeigt die zusammengefasste Kalibration des beschriebenen Langzeitversuches und die Verfahrensstandardabweichung.



**Abbildung 68:** Langzeituntersuchung auf dem Stahlblech EPH 030 mit dem Industrieöl 1AM.



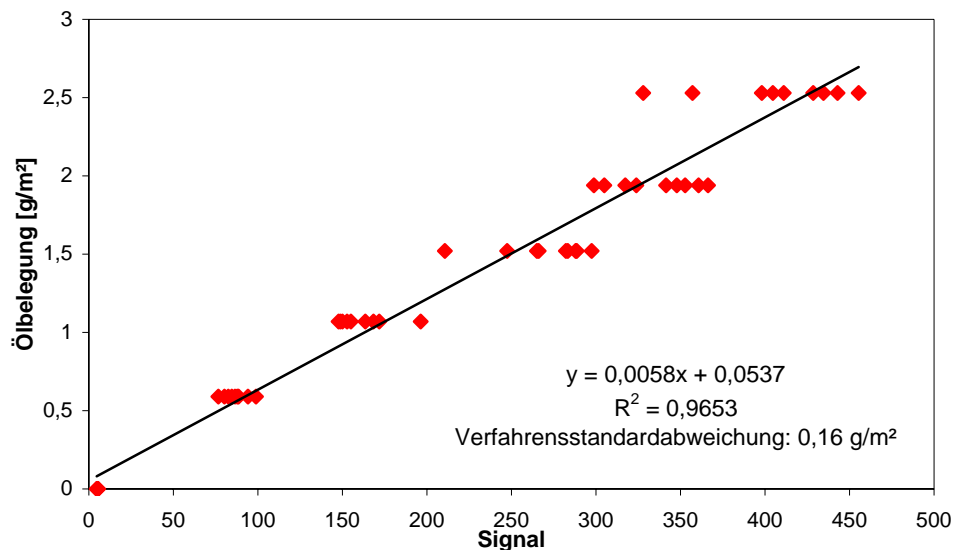
**Abbildung 69:** Langzeitkalibration am Beispiel der Stahlblech EPH 030 mit dem Industrieöl 1AM.

Anhand von Abbildung 68 ist zu erkennen, dass die inversen Empfindlichkeiten eine gewisse Streuung aufweisen, aber keinen Trend nach oben oder unten zeigen, weshalb von zufälligen statistischen Schwankungen auszugehen ist. Die Kalibrationen sind also zeitlich stabil. Die erstellte Kalibriergerade kann daher über einen langen Zeitraum zur Vorhersage genutzt werden. Wie in Abbildung 68 zu erkennen ist, liegt die ermittelte Verfahrensstandardabweichung der Langzeitkalibration bei 0,14 g/m<sup>2</sup>. Die Verfahrensstandardabweichung der früher erstellen oberflächenspezifischen globalen Kalibration der elektrolytisch verzinkten und phosphatierten Stahlbleche (EPH) des Stahlherstellers B liegt bei 0,11 g/m. Die Langzeitkalibration weist damit eine Verfahrensstandardabweichung auf, die immer noch unterhalb der technischen Vorgabe für die Verfahrensstandardabweichung liegt.

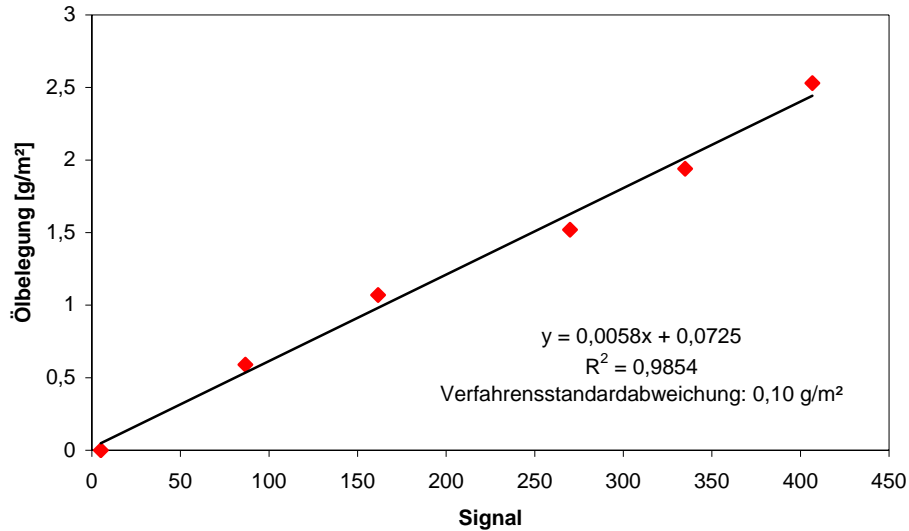
### 3.3.7. Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze

Die statistische Überlegung hierzu wird in Abschnitt 2.5.2 beschrieben. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze eines Analysenverfahrens ergibt sich aus der Messunsicherheit d.h. statistischen Schwankungen bei wiederholten Messungen einer Probe. Die Reproduzierbarkeit des Fluoreszenzsignals bei wiederholten Messen einer bestimmten Probe an einer bestimmten Stelle ist extrem hoch, sodass der dadurch bedingte Fehler vernachlässigt werden kann. Dieses wurde auf dem Stahlblech EPH 038 bei einer Ölbelegung von 1,40 g/m<sup>2</sup> mit dem markierten Öl 1AM getestet. Es ergab sich ein Fluoreszenzsignal von  $256,68 \pm 0,980$ , was

einer relativen Standardabweichung von 0,382 % und einem Signal zu Rausch Verhältnis von 262 entspricht. Das Signal zu Rausch Verhältnis geht ebenfalls in die Nachweis- und Bestimmungsgrenze ein. Das Signalrauschen ist im Vergleich zur Verfahrensstandardabweichung, die zwischen 0,09 g/m<sup>2</sup> und 0,15 g/m<sup>2</sup>, liegt sehr gering und kann daher vernachlässigt werden. Wesentlich größer ist der Fehler, wenn ein und dasselbe beölte Blech an mehreren Stellen gemessen wird. Dieser Fehler ist durch Inhomogenitäten der Ölschicht bedingt, die durch Herstellung der Standards zustande kommen. Denn das Öl wird mit Hilfe eines fusselfreien Papiertuches auf das Stahlblech aufgetragen. Anschließend wird ebenfalls mit Hilfe eine fusselfreien Papiertuches Öl vorsichtig vom Blech abgewischt bis die gewünscht Ölbelegung erreicht ist. Um den Fehler, der durch die Inhomogenität der Ölbelegung entsteht auszugleichen, wurde wie bereits früher beschrieben an 9 unterschiedlichen Positionen auf dem Stahlblech die Fluoreszenzemission gemessen und der Mittelwert gebildet. Abbildung 70 zeigt eine Einzelkalibration ohne Mittelwertbildung und Abbildung 71 zeigt eine Einzelkalibration, wo über die betreffenden 9 Messpunkte der Mittelwert gebildet wurde. Durch die Mittelung verringert sich die Verfahrensstandardabweichung von 0,16 g/m<sup>2</sup> auf 0,10 g/m<sup>2</sup>. Unter dem Begriff „Einzelkalibration“ wird dabei in der vorliegenden Arbeit eine Kalibration verstanden, wo jeder Punkt, wie bereits beschrieben, einem Mittelwert über 9 Messungen entspricht.



**Abbildung 70:** Kalibration auf dem Stahlblech EPH 038 mit jeweils 9 unterschiedlichen Messstellen ohne Mittelwertbildung, Industrieöl 1AM.



**Abbildung 71:** Einzelkalibration auf dem Stahlblech EPH 038, jeder Punkt repräsentiert den Mittelwert aus 9 Messungen von unterschiedlichen Stellen der Oberfläche, Industrieöl IAM.

Ab dem Wert der Bestimmungsgrenze ist eine quantitative Schichtendickenbestimmung möglich. In der industriellen Anwendung müssen Ölschichtdicken ab 0,80 g/m² quantitativ bestimmt werden. Die in Tabelle 21 und Tabelle 22 ermittelten Bestimmungsgrenzen liegen alle deutlich unter diesen Wert. Die Nachweisgrenze stellt den Wert dar, von dem an ein qualitativer Nachweis möglich ist, der z.B. in der Reinheitskontrolle eine große Rolle spielt [127], wo Stahlbleche z.B. vor der Lackierung auf Ölrückstände überprüft werden. Um die Rate an falsch negativen Ergebnissen möglichst gering zu halten, wird als Schwellenwert das zweifache der Nachweisgrenze (Erfassungsgrenze) verwendet. In der Reinheitskontrolle wird die Nachweis- und Erfassungsgrenze üblicherweise nach der Leerwertmethode bestimmt, wie auch in der vorliegenden Arbeit. Berechnet wird sie mit Hilfe von Gleichung (26) auf Seite 123. Die Leerwerte hierfür wurden jeweils an 9 unterschiedlichen Positionen auf dem unbeöhlten Stahlblech gemessen. Bei der Stahlprobe VZ 079 ergab sich ein Leerwert von  $11,43 \pm 0,951$ , bei neun Messpunkten ergibt sich ein t-Wert von 1,89 und damit nach Gleichung (25) ein kritischer x-Wert von 12,02. Mit Hilfe des kritischen x-Wertes wird für die Nachweisgrenze ein Wert von 0,002 g/m² erhalten, was einer Erfassungsgrenze von 0,004 g/m² entspricht. Die Bestimmungsgrenze wird nach der Kalibriermethode bestimmt. Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze wurde sowohl bei den Fünffachkalibrationen der einzelnen Stahlbleche (Tabelle 21, Seite 109) als auch bei den herstellerspezifischen globalen Kalibrationen ermittelt (Tabelle 22, Seite 110).

**Tabelle 21:** Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze der Fünffachkalibrationen für die einzelnen Stahlbleche bei Kalibration mit dem Industrieöl 1AM.

<b>Stahlblech</b>	<b>Nachweisgrenze</b>	<b>Erfassungsgrenze</b>	<b>Bestimmungsgrenze</b>
KB 031	0,027 g/m <sup>2</sup>	0,054 g/m <sup>2</sup>	0,17 g/m <sup>2</sup>
KB 033	0,026 g/m <sup>2</sup>	0,052 g/m <sup>2</sup>	0,16 g/m <sup>2</sup>
KB 040	0,017 g/m <sup>2</sup>	0,034 g/m <sup>2</sup>	0,19 g/m <sup>2</sup>
KB 050	0,013 g/m <sup>2</sup>	0,026 g/m <sup>2</sup>	0,18 g/m <sup>2</sup>
VZ 073	0,008 g/m <sup>2</sup>	0,016 g/m <sup>2</sup>	0,18 g/m <sup>2</sup>
VZ 078	0,005 g/m <sup>2</sup>	0,010 g/m <sup>2</sup>	0,22 g/m <sup>2</sup>
VZ 079	0,002 g/m <sup>2</sup>	0,004 g/m <sup>2</sup>	0,21 g/m <sup>2</sup>
VZ 110	0,003 g/m <sup>2</sup>	0,006 g/m <sup>2</sup>	0,23 g/m <sup>2</sup>
VZ 126	0,003 g/m <sup>2</sup>	0,006 g/m <sup>2</sup>	0,20 g/m <sup>2</sup>
EPU 009	0,001 g/m <sup>2</sup>	0,002 g/m <sup>2</sup>	0,23 g/m <sup>2</sup>
EPU 020	0,005 g/m <sup>2</sup>	0,010 g/m <sup>2</sup>	0,18 g/m <sup>2</sup>
EPH 030	0,002 g/m <sup>2</sup>	0,004 g/m <sup>2</sup>	0,21 g/m <sup>2</sup>
EPH 038	0,002 g/m <sup>2</sup>	0,004 g/m <sup>2</sup>	0,14 g/m <sup>2</sup>
EPH 041	0,002 g/m <sup>2</sup>	0,004 g/m <sup>2</sup>	0,16 g/m <sup>2</sup>
EPH 042	0,003 g/m <sup>2</sup>	0,006 g/m <sup>2</sup>	0,15 g/m <sup>2</sup>
GC 030	0,004 g/m <sup>2</sup>	0,008 g/m <sup>2</sup>	0,18 g/m <sup>2</sup>
GC 035	0,010 g/m <sup>2</sup>	0,020 g/m <sup>2</sup>	0,18 g/m <sup>2</sup>
GC 039	0,007 g/m <sup>2</sup>	0,014 g/m <sup>2</sup>	0,19 g/m <sup>2</sup>
GC 045	0,013 g/m <sup>2</sup>	0,026 g/m <sup>2</sup>	0,20 g/m <sup>2</sup>
GC 049	0,005 g/m <sup>2</sup>	0,010 g/m <sup>2</sup>	0,16 g/m <sup>2</sup>
GV 002	0,009 g/m <sup>2</sup>	0,018 g/m <sup>2</sup>	0,22 g/m <sup>2</sup>
GV 012	0,010 g/m <sup>2</sup>	0,020 g/m <sup>2</sup>	0,23 g/m <sup>2</sup>
GV 013	0,007 g/m <sup>2</sup>	0,014 g/m <sup>2</sup>	0,21 g/m <sup>2</sup>

**Tabelle 22:** Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für oberflächen- und herstellerspezifische Kalibrationen bei Verwendung des Öls IAM.

<b>Stahlblech/Hersteller</b>	<b>Nachweisgrenze</b>	<b>Erfassungsgrenze</b>	<b>Bestimmungsgrenze</b>
KB/A	0,023 g/m <sup>2</sup>	0,046 g/m <sup>2</sup>	0,12 g/m <sup>2</sup>
KB/B	0,012 g/m <sup>2</sup>	0,024 g/m <sup>2</sup>	0,16 g/m <sup>2</sup>
VZ/A	0,006 g/m <sup>2</sup>	0,012 g/m <sup>2</sup>	0,14 g/m <sup>2</sup>
VZ/B	0,003 g/m <sup>2</sup>	0,006 g/m <sup>2</sup>	0,14 g/m <sup>2</sup>
EPU/A	0,005 g/m <sup>2</sup>	0,010 g/m <sup>2</sup>	0,20 g/m <sup>2</sup>
EPU/B	0,001 g/m <sup>2</sup>	0,002 g/m <sup>2</sup>	0,17 g/m <sup>2</sup>
EPH/A	0,004 g/m <sup>2</sup>	0,008 g/m <sup>2</sup>	0,10 g/m <sup>2</sup>
EPH/B	0,002 g/m <sup>2</sup>	0,004 g/m <sup>2</sup>	0,21 g/m <sup>2</sup>
GC	0,009 g/m <sup>2</sup>	0,018 g/m <sup>2</sup>	0,10 g/m <sup>2</sup>
GV/A	0,007 g/m <sup>2</sup>	0,014 g/m <sup>2</sup>	0,12 g/m <sup>2</sup>

Die Nachweisgrenze liegt bei allen untersuchten Stahlblechen zwischen 0,001 g/m<sup>2</sup> (EPU 009) und 0,027 g/m<sup>2</sup> (KB 031), die Erfassungsgrenze zwischen 0,002 g/m<sup>2</sup> (EPU 009) und 0,054 g/m<sup>2</sup> (KB 031). Diese Grenzen sind für eine qualitative Reinheitskontrolle relevant. Eine quantitative Bestimmung der Ölbelegung ist ab der Bestimmungsgrenze möglich. Sie liegt zwischen 0,10 g/m<sup>2</sup> (EPH A, GC) und 0,23 g/m<sup>2</sup> (VZ 110, EPU 009, GV 012) und damit deutlich unter dem Wert 0,80 g/m<sup>2</sup>, ab dem technisch relevante Ölbelegungen beginnen. Die hier ermittelten Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen gelten für markierte Öle. Die Werte für nicht markierte Öle werden in Abschnitt 3.4.3 beschrieben.

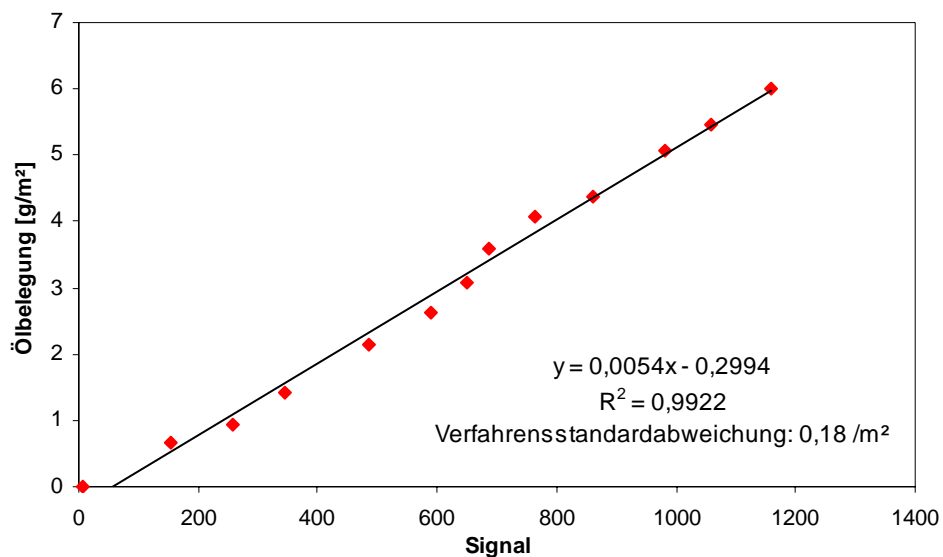
### 3.3.8. Schichtdickenbestimmung beim Auftreten von Öltröpfchen

Wie bereits erwähnt, versagt die Infrarot-Spektroskopie beim Auftreten von Öltröpfchen, da in diesem Fall ein erheblicher Minderbefund ermittelt wird. Es stellt sich die Frage, ob mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie dicke und inhomogene Ölschichten, wie sie bei Tröpfchenbildung auftreten noch exakt bestimmt werden können. Es wurde zunächst die Frage der Bestimmbarkeit dicker Schichten geklärt.

Zur Vermessung von Stahlblechen wird in dem für diese Arbeit bisher verwendeten Laborspektrometer ein Feststoffprobenhalter genutzt, wo das beölte Stahlblech senkrecht im Probenhalter steht. Dieses ist bei den bisher verwendeten Ölbelegungen bis 2,6 g/m<sup>2</sup>, was einer Schichtdicke von ca. 2,9 µm entspricht, problemlos möglich. Bei dickeren Schichten besteht allerdings die Gefahr, dass die Ölschicht vom Stahlblech läuft, weshalb dickere

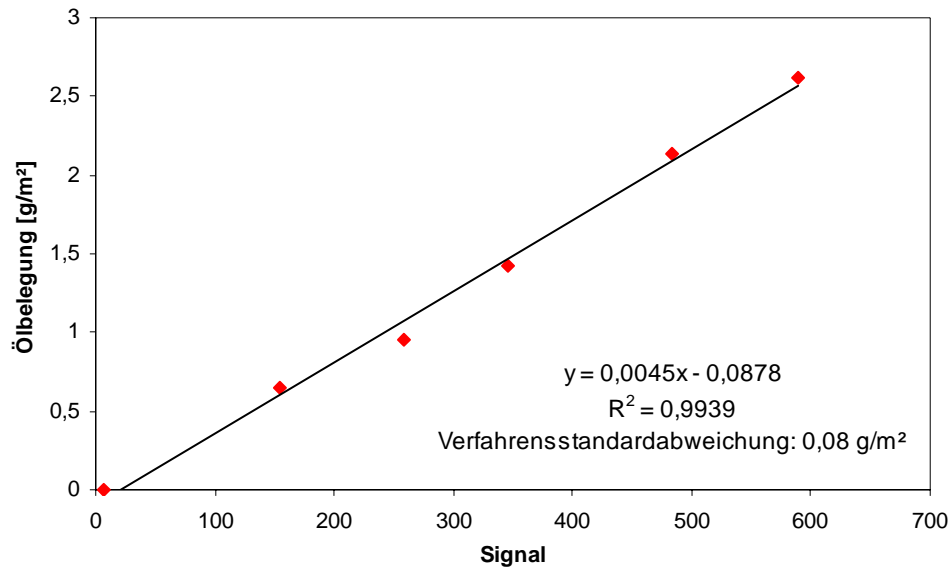
Schichten nur gemessen werden können, wenn das Stahlblech horizontal liegt. Die Vermessung von dicken Ölbelegungen erfolgte daher mit dem Prozessfluorometer, bei dem eine horizontale Probenlagerung vorgegeben ist. Dort wurden die Stahlbleche in einem Abstand von 12 cm von der LED-Lichtquelle vermessen. Der Messfleck hat einen Durchmesser von ca. 35 mm. Das hier verwendete Stahlblech ist mit 148 mm x 105 mm deutlich größer als die mit dem Laborspektrometer vermessenen Bleche. Daher wurde die Anzahl der für die Mittlung verwendeten Messpunkte von 9 auf 49 erhöht.

Auf dem Stahlblech VZ 080 wurde eine Kalibration mit dem Industrieöl 1AM zwischen 0,50 g/m<sup>2</sup> und 6,0 g/m<sup>2</sup> erstellt. Dabei wurde eine „Controler-Spannung“ von 0,778 V verwendet, was einer Photomultipliiervverstärkung von 10<sup>5,2</sup> entspricht. Der Verstärkungsfaktor wurde auf 5 eingestellt. Bei der Kalibration ergab sich die in Abbildung 72 dargestellte Kalibriergerade. Gerätebedingt kommt es zu einem Dunkelsignal von 42 Intensitätseinheiten. Dies wurde von dem Messsignal subtrahiert und die Differenz zur Auswertung herangezogen. Es wurde eine Kalibration bei sehr hohen Ölbelegungen bis 6 g/m<sup>2</sup> erstellt, um zu überprüfen, ob die Kalibration auch bei hohen Ölbelegungen linear verläuft. Auch bei geringen Ölbelegungen können sich relativ dicke Tröpfchen bilden. Mit Hilfe der erstellten Kalibration soll überprüft werden, ob diese Tröpfchen mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie noch erfasst werden können.



**Abbildung 72:** Kalibration auf der Stahlblech VZ 080 des Industrieöls 1AM bis zu einer Ölbelegung von 6 g/m<sup>2</sup> mit dem LED-Prozessfluorometer. Jedem Punkt entspricht der Mittelwert aus 49 Einzelmessungen von unterschiedlichen Stellen der Blechoberfläche.

Anhand von Abbildung 72 ist zu erkennen, dass eine lineare Kalibration bis zu einer Ölbelegung von 6 g/m<sup>2</sup> ergibt. Aufgrund dieser Tatsache müssten auch dickere Tröpfchen mit der Fluoreszenzspektroskopie noch voll erfasst werden.



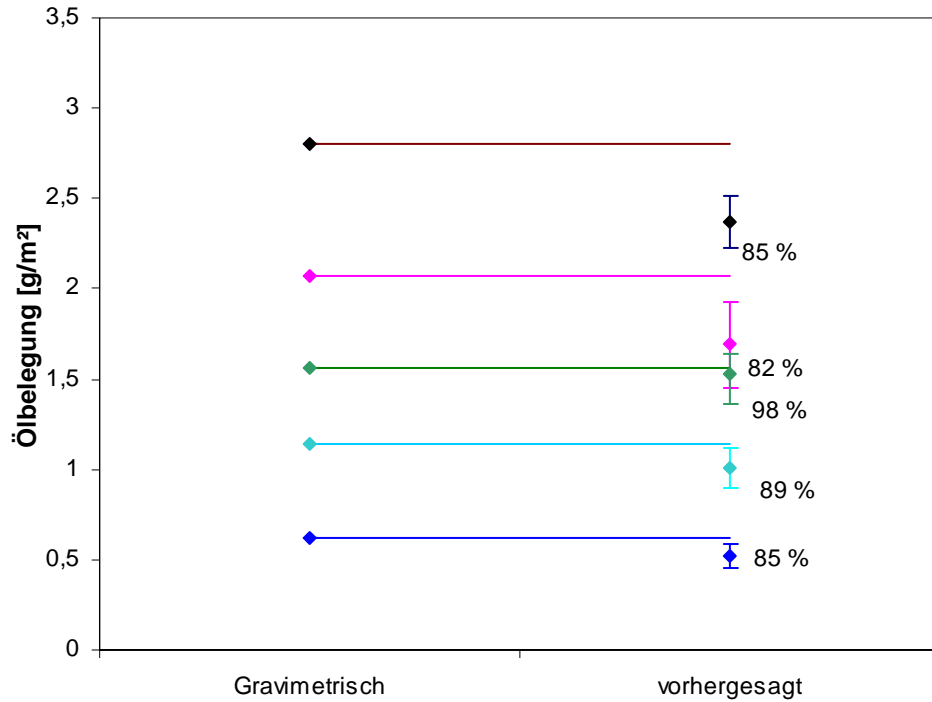
**Abbildung 73:** Kalibration auf der Stahlblech VZ 080 mit dem Industrieöl IAM bis zu einer Ölbelegung von 2,5 g/m<sup>2</sup> mit dem LED-Prozessfluorometer. Es wurde jeweils der Mittelwert aus 49 Einzelmessungen aufgetragen.

Im nächsten Schritt sollen nun Öltröpfchen simuliert werden. Hierzu wurde ein sogenannter Lochrasterversuch durchgeführt. Dafür wurden in eine Folie zahlreiche Löcher von ca. 6 mm Durchmesser gestanzt. Mit aufgelegter Folie wurde Öl auf das Stahlblech aufgetragen, wodurch Inhomogenitäten in Form von abwechselnd beölten und nicht beölten Bereichen simuliert wurden. Das Stahlblech wurde anschließend an 49 unterschiedlichen Stellen vermessen. Mit Hilfe des gemittelten Signals wurde anschließend die Ölbelegung aus der Kalibration in Abbildung 73<sup>7</sup> vorausgesagt und mit der gravimetrisch bestimmten Ölbelegung verglichen. Es ergaben sich, die in Abbildung 74 dargestellten Ergebnisse. Der Vorhersageplot ist in Abbildung 75 gezeigt.

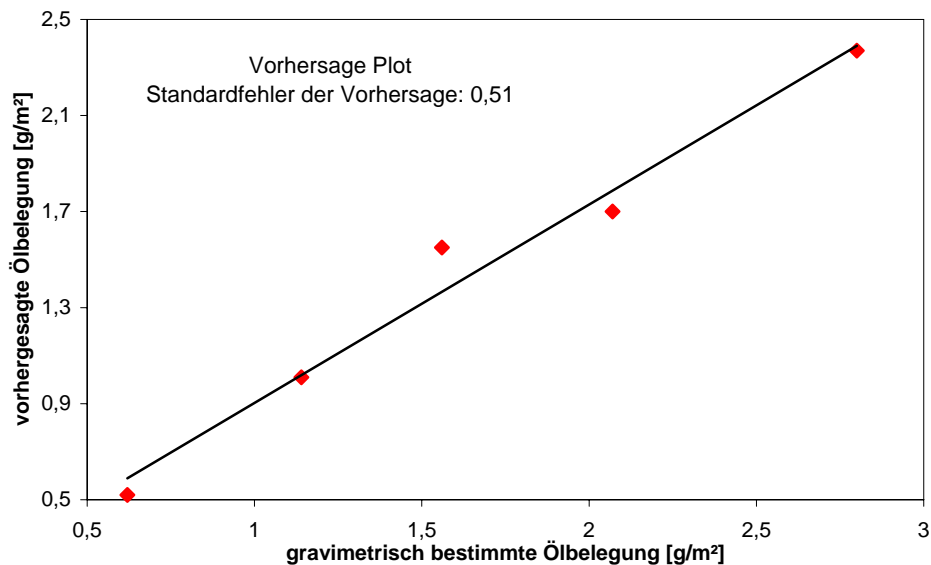
---

<sup>7</sup> Diese Kalibration wurde aus den Daten der Kalibration in Abbildung 72 berechnet unter Beschränkung auf Ölbelegungen zwischen 0 g/m<sup>2</sup> - 2,5 g/m<sup>2</sup>.





**Abbildung 74:** Ergebnis des Lochrasterversuchs. Die Intervalle gegen die Wiederfindungsrate bei simulierter Tröpfchenbildung an.

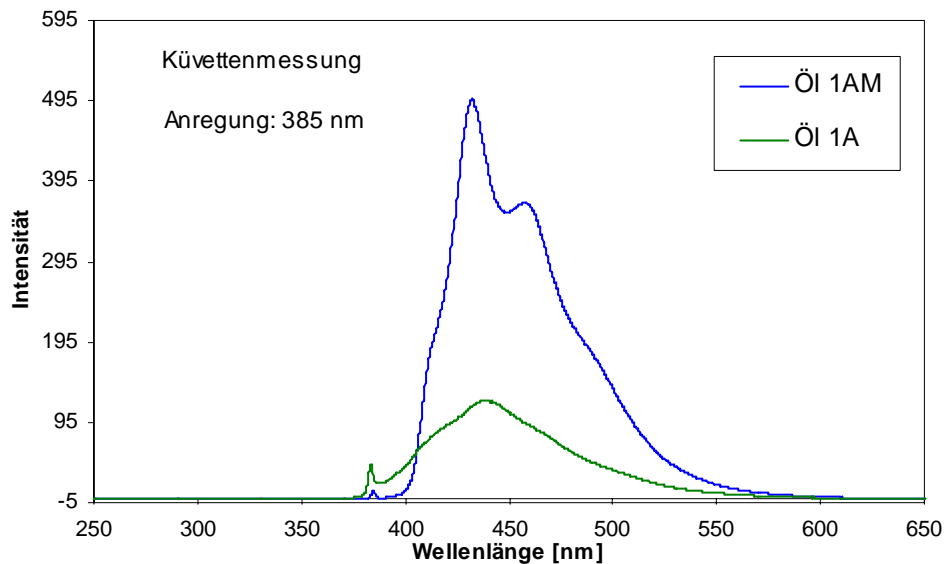


**Abbildung 75:** Vorhersageplot des Lochrasterversuchs.

Anhand von Abbildung 74 ist zu erkennen, dass mit der Fluoreszenzspektroskopie ein leichter Minderbefund ermittelt wird, der nur bei einer Ölbelegung bis zu 1,56 g/m² nicht signifikant ist. Der beobachtete Minderbefund ist allerdings geringer als bei Messungen mit der Infrarot-Spektroskopie, weshalb die Fluoreszenzspektroskopie eine gute Alternative bei der Ölschichtdickenbestimmung darstellt, wenn es zu Tröpfchenbildung kommt.

### 3.4. Bestimmung der Dicke von nicht markierten Ölen auf Stahlblechen mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie

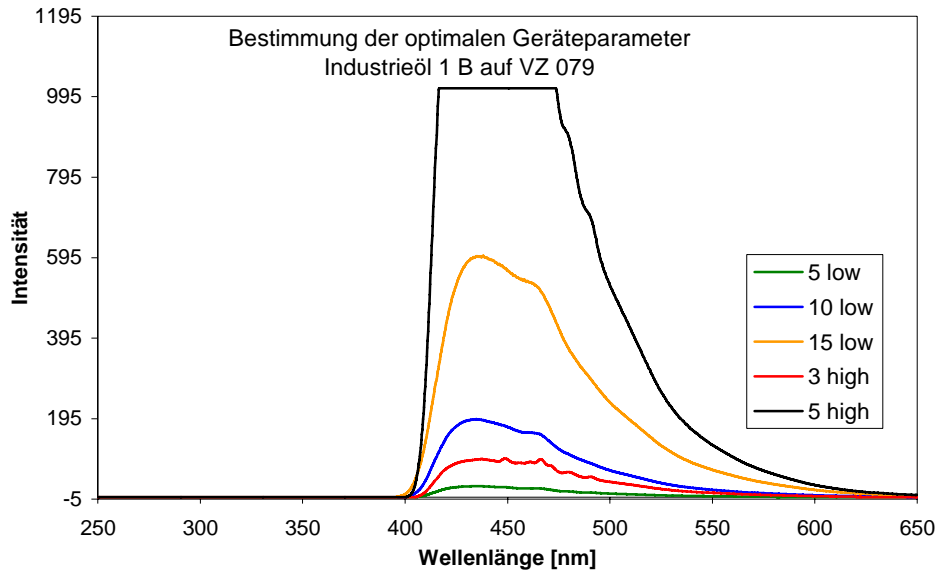
Bisher wurden alle Versuche mit markierten Ölen durchgeführt. Wie bereits erwähnt, ist das Markieren von Ölen mit einem großen Zeit- und Kostenaufwand verbunden. Außerdem ist nicht geklärt, ob markierte Öle die Wirksamkeit der Schmierstoffe nicht negativ beeinflussen. Daher stellt sich die Frage ob die natürliche („native“) Fluoreszenz der Öle für eine quantitative Bestimmung ausreicht. Eine entsprechende Untersuchung wurde mit Industrieöl 1A durchgeführt. Die Fluoreszenz des nicht markierten Öls ist ca. um den Faktor 4,5 schwächer als des markierten Öls (siehe Abbildung 76). Das ist weniger als eine Größenordnung, d.h. die native Fluoreszenz ist durchaus nicht unerheblich.



**Abbildung 76:** Vergleich der Fluoreszenzintensität eines markierten und eines nicht markierten Öls.

#### 3.4.1. Bestimmung der optimalen Messparameter

Die optimale Anregungswellenlänge beträgt 385 nm (siehe Abschnitt 3.2.1). Bei der Emissionswellenlänge von 440 nm des Öls ist die Durchlässigkeit des bisher verwendeten Filters (siehe Abbildung 39) mit 83 % Transmission noch ausreichend. Es wurde nach den optimalen Geräteeinstellungen für die Messungen auf der Metalloberfläche gesucht. In Abbildung 77 ist für das Industrieöl 1A auf dem Blech VZ 079 gezeigt, wie sich die Intensitäten bei den unterschiedlichen Geräteeinstellungen bei einer Ölbelegung von 1,51 g/m<sup>2</sup> verändern.



**Abbildung 77:** Bestimmung der optimalen Messparameter zur Bestimmung der Ölschichtdicke auf Stahlblechen am Beispiel des Industrieöls 1A auf dem Stahlblech VZ 079 bei einer Ölbelegung von  $1,51 \text{ g/m}^2$  und einer Anregungswellenlänge von  $385 \text{ nm}$ .

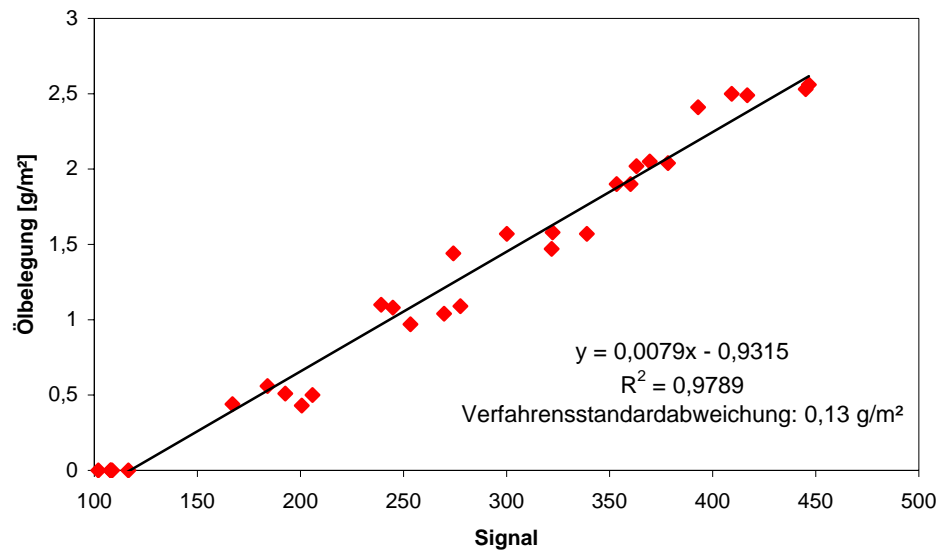
Die Abbildung zeigt, dass bei einer spektralen Spaltbreite von  $15 \text{ nm}$  und der Empfindlichkeit „low“ die intensivsten Banden erhalten werden. Allerdings werden bei dieser Einstellung bei einer Ölbelegung von  $1,51 \text{ g/m}^2$  schon relativ hohe Intensitätswerte von  $600$  Intensitätseinheiten erhalten. Die Kalibrationen werden bis zu einer Ölbelegung von  $(2,5 \pm 0,1) \text{ g/m}^2$  durchgeführt. Bei einem zu erwartenden linearen Anstieg würden dort bei der maximalen Ölbelegungen Intensitäten von mehr als  $1000$  Intensitätseinheiten erreicht werden, was im Overload Bereich liegt. Daher werden die Messungen auf der Metalloberfläche nicht mit diesen Einstellungen durchgeführt, sondern bei spektralen Spaltbreiten von  $10 \text{ nm}$  und der Empfindlichkeit „low“. Bei dieser Einstellung werden immer noch hohe Intensitäten erreicht, womit auch noch geringe Ölbelegungen gemessen werden können und bei den hohen Ölbelegungen besteht nicht die Gefahr, dass bei den Messungen Werte über  $1000$  Intensitätseinheiten erreicht werden.

**Tabelle 23:** *Optimale Parameter zur Messung des Industrieöls 1A auf Stahlblechen.*

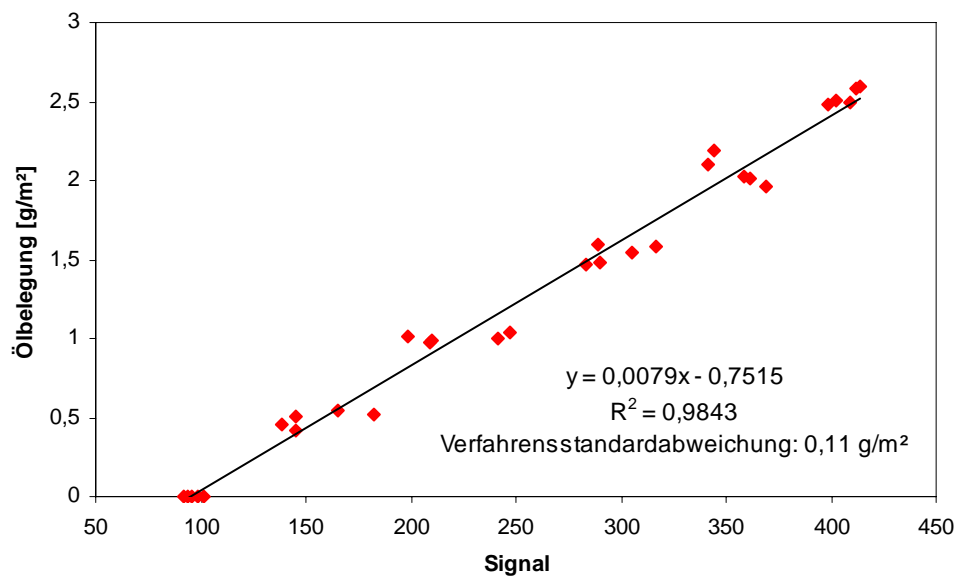
Anregung	385 nm
Emission	440 nm
Scan Geschwindigkeit	Medium
Scan Intervall	0,2 nm
Spektrale Spaltbreite	10 nm
Empfindlichkeit	low
Filter	KV-418

### 3.4.2. Erstellung von Kalibrationen

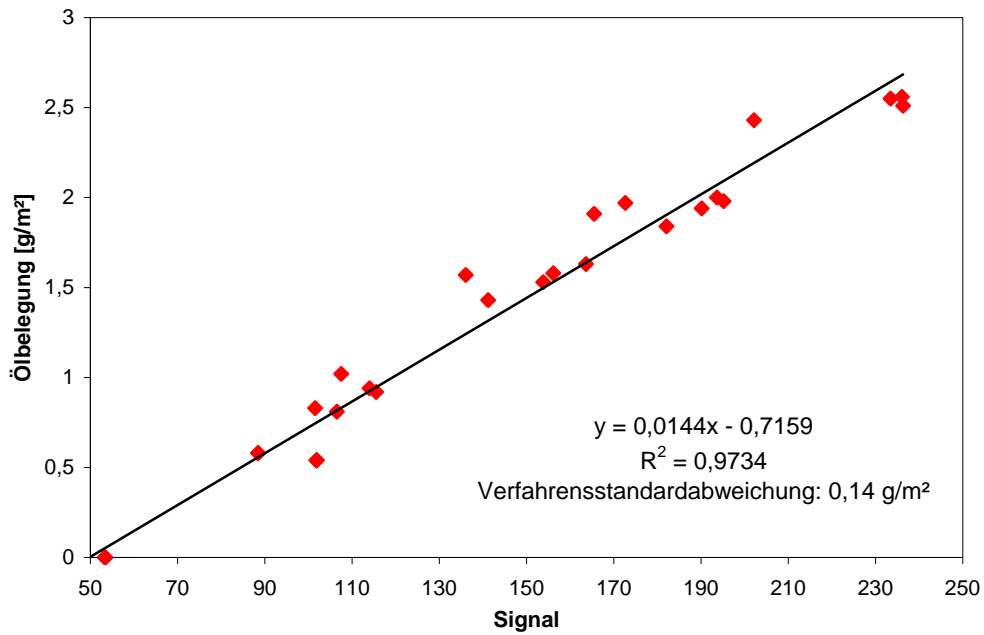
Zur Erstellung der Kalibrationen wurden die oben beschriebenen optimalen Geräteparameter gewählt. Die Kalibrationen wurden auf den Blechen VZ 079, EPH 030, EPH 038 und GC 030 mit dem Öl 1A durchgeführt. Bei den Kalibrationen wurde wie bei den markierten Ölen vorgegangen. Abbildung 78 bis Abbildung 81 zeigen die Fünffachkalibrationen. Die Regressionskoeffizienten, die Verfahrensstandardabweichung und das Bestimmtheitsmaß werden in Tabelle 24 gezeigt. Die Kalibrationsgeraden zeigen einen relativ großen negativen y-Achsenabschnitt, was mit einem hohen Leerwertsignal erklärt werden kann. Dieser Leerwert kommt durch das Anregungslicht zustande. Das Anregungslicht wird von der Probe reflektiert und gelang so zum Detektor. Da aufgrund der geringen Fluoreszenzintensität mit großen spektralen Spaltbreiten von 10 nm gearbeitet werden muss, ist das Anregungslicht (385 nm) sehr breitbandig. Daher wird nicht das gesamte Störlicht durch den Filter geblockt, der Licht oberhalb 400 nm durchlässt. Die Stärke des störenden Lichtes hängt bei der Vermessung eines Leerbleches von den Reflexionseigenschaften des Blechs ab. Die erhaltenen Fünffachkalibrationen sind in Abbildung 78 bis Abbildung 81 gezeigt.



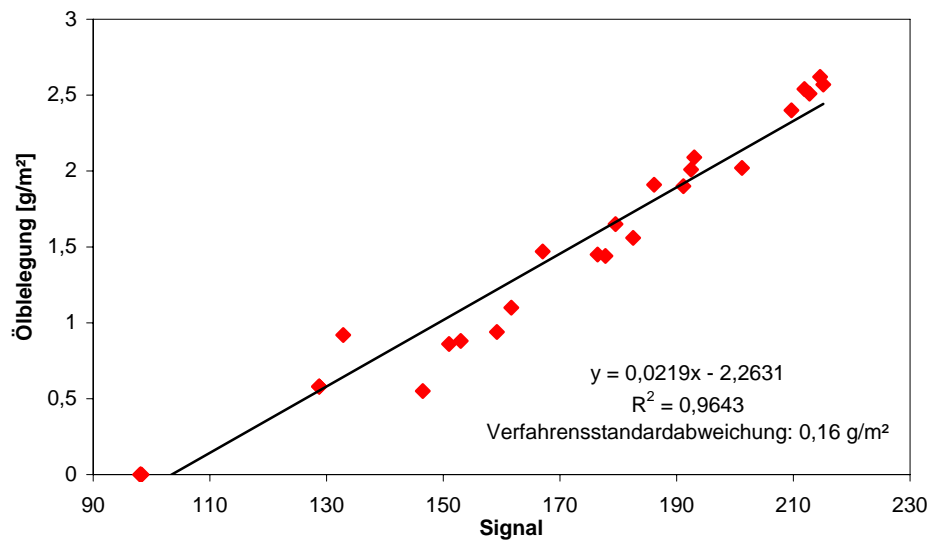
**Abbildung 78:** Fünffachkalibration auf dem Stahlblech VZ 079 mit dem Industrieöl 1A.



**Abbildung 79:** Fünffachkalibration auf dem Stahlblech EPH 030 mit dem Industrieöl 1A.



**Abbildung 80:** Fünffachkalibration auf dem Stahlblech EPH 038 mit dem Industrieöl 1A.



**Abbildung 81:** Fünffachkalibration auf dem Stahlblech GC 030 mit dem Industrieöl 1A.

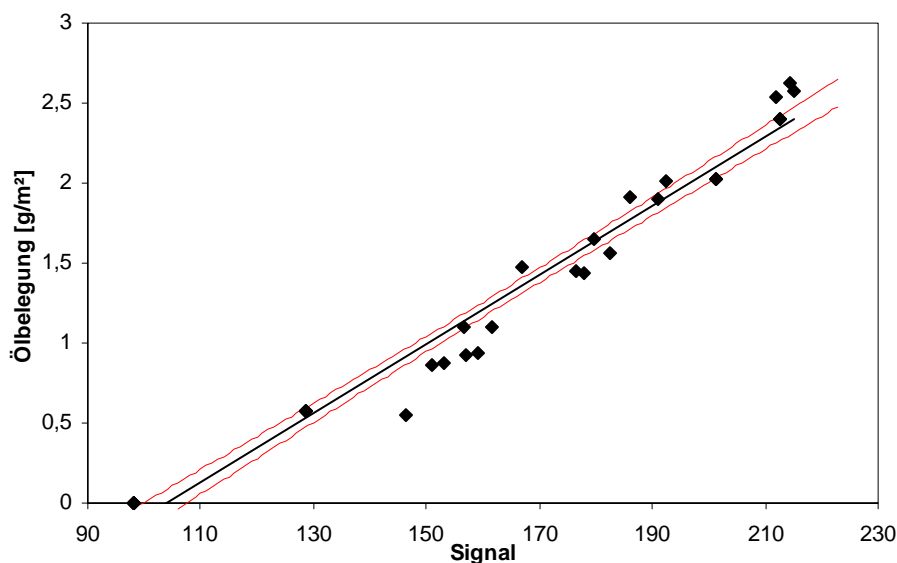
**Tabelle 24:** *Regressionskoeffizienten, Verfahrensstandardabweichung und Bestimmtheitsmaße der Fünffachkalibrationen mit dem Industrieöl 1A.*

<b>Stahlblech</b>	<b>Steigung</b>	<b>y-Achsenabschnitt</b>	<b>Verfahrensstandardabweichung</b>	<b>Bestimmtheitsmaß</b>
VZ 079	0,0079	- 0,9315	0,13 g/m <sup>2</sup>	0,979
EPH 030	0,0079	- 0,7515	0,11 g/m <sup>2</sup>	0,984
EPH 038	0,0144	- 0,7159	0,14 g/m <sup>2</sup>	0,973
GC 030	0,0219	- 2,2631	0,16 g/m <sup>2</sup>	0,964

Wie Tabelle 24 weiter zeigt liegt die Verfahrensstandardabweichung der Fünffachkalibrationen zwischen 0,11 g/m<sup>2</sup> (EPH 030) und 0,16 g/m<sup>2</sup> (GC 030). Nur bei dem Granocoatblech (GC) liegt die Verfahrensstandardabweichung damit geringfügig über der technischen Vorgabe von 0,15 g/m<sup>2</sup>. Bei den markierten Ölen liegt die Verfahrensstandardabweichung der Fünffachkalibrationen auf diesen Blechen zwischen 0,08 g/m<sup>2</sup> (EPH 038) und 0,11 g/m<sup>2</sup> (VZ 079, EPH 030) und damit niedriger als bei den nicht markierten Ölen.

### 3.4.3. Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nicht markierter Öle

Wie bei den markierten Ölen wurde die Nachweis- und Erfassungsgrenze nach der Leerwertmethode und die Bestimmungsgrenze nach der Kalibriergeradenmethode ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Das Konfidenzband auf dem die Bestimmungsgrenze beruht, wird am Beispiel der Fünffachkalibration auf dem Stahlblech EPH 038 in Abbildung 82 gezeigt.



**Abbildung 82:** Konfidenzband zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze am Beispiel des Stahlblechs EPH 030 bei Kalibration mit dem Industrieöl 1A.

**Tabelle 25:** Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze bei Kalibration mit dem Industrieöl 1A.

Stahlblech	Nachweisgrenze	Erfassungsgrenze	Bestimmungsgrenze
VZ 079	0,10 g/m <sup>2</sup>	0,20 g/m <sup>2</sup>	0,23 g/m <sup>2</sup>
EPH 030	0,06 g/m <sup>2</sup>	0,12 g/m <sup>2</sup>	0,20 g/m <sup>2</sup>
EPH 038	0,07 g/m <sup>2</sup>	0,14 g/m <sup>2</sup>	0,24 g/m <sup>2</sup>
GC 030	0,13 g/m <sup>2</sup>	0,26 g/m <sup>2</sup>	0,28 g/m <sup>2</sup>

Die Nachweisgrenze liegt zwischen 0,06 g/m<sup>2</sup> (EPH 030) und 0,13 g/m<sup>2</sup> (GC 030), die Erfassungsgrenze zwischen 0,12 g/m<sup>2</sup> (EPH 030) und 0,26 g/m<sup>2</sup> (GC 030). Damit ist sie höher als bei den markierten Ölen, wo die Erfassungsgrenze zwischen 0,004 g/m<sup>2</sup> (VZ 079, EPH 030, EPH 038) und 0,008 g/m<sup>2</sup> (GC 030) liegt. Dies hängt natürlich mit der höheren Fluoreszenzintensität der markierten Öle zusammen.

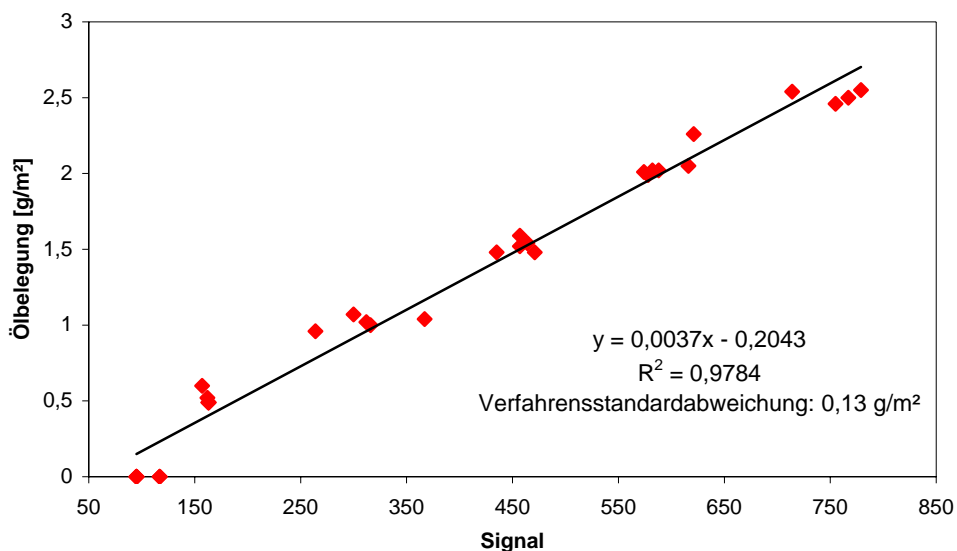
Die Bestimmungsgrenze bei den nicht markierten Ölen liegt zwischen 0,20 g/m<sup>2</sup> (EPH 030) und 0,28 g/m<sup>2</sup> (GC 030) und damit, wie zu erwarten, ebenfalls ein wenig höher als bei den markierten Ölen. Die quantitative Erfassung von technisch relevanten Schichtdicken, die erst ab 0,80 g/m<sup>2</sup> beginnen ist aber auch mit nicht markierten Ölen problemlos möglich.



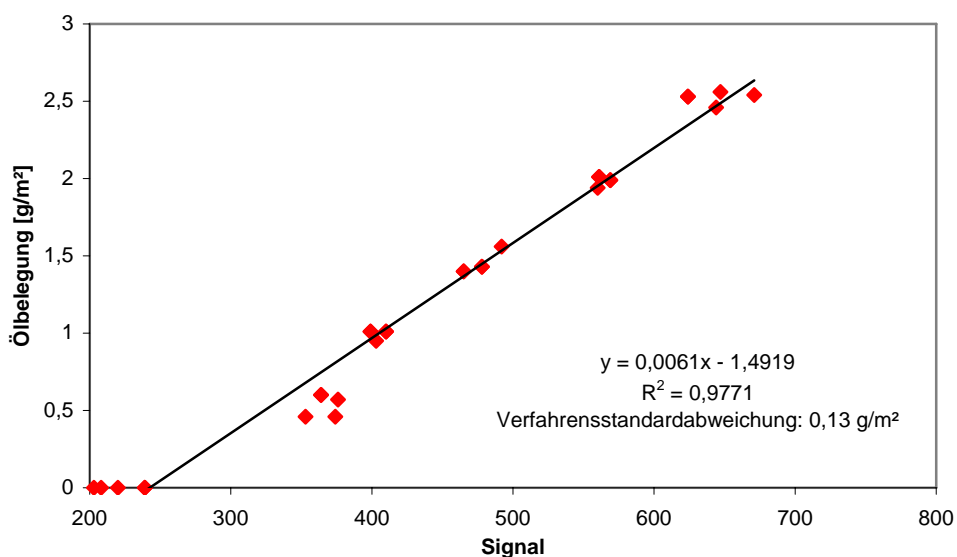
#### 3.4.4. Messungen mit einem LED-Prozessfluorometer

Das verwendete Laborspektrometer RF 5301 PC der Firma Shimadzu arbeitet, wie bereits beschrieben, mit einer 150 W Xenon Lampe. Da eine Xenon Lampe ein Weißstrahler ist [129], muss die gewünschte Anregungswellenlänge mit Hilfe eines Monochromators herausgefiltert werden, wodurch ein großer Teil der Energie verloren geht. Eine Leuchtdiode (LED) sendet hingegen nur Licht einer bestimmten Wellenlänge aus, sodass keine Monochromatoren genutzt werden müssen und so keine Energie verloren geht [130], weshalb eine Leuchtdiode eine höhere Strahlungsdichte hat. Ein weiterer Vorteil der Leuchtdiode gegenüber einer Xenon Lampe besteht in ihrer langen Lebensdauer [131]. Aufgrund der höheren Energie einer Leuchtdiode besteht die Möglichkeit, dass nicht markierte Öle, die nur eine relativ schwache native Fluoreszenz zeigen, mit einer höheren Genauigkeit gemessen werden können als unter Verwendung einer Xenon Lampe als Anregungsquelle. Um herauszufinden, ob dieses zutrifft, wurden Messungen mit einer Leuchtdiode, die Licht von 365 nm ausstrahlt durchgeführt. Dabei wurde der in 3.1.2 beschriebene und in 3.3.8 bereits eingesetzte Prototyp eines LED-Prozessfluorometers genutzt. Da, wie bereits gezeigt, die Fluoreszenzintensität bei nicht markierten Ölen deutlich geringer ist als bei markierten Ölen, wurde die „Control-Spannung“ auf 0,848 V erhöht, was einer Photomultiplier Verstärkung von  $10^{6,2}$  entspricht und der Verstärkungsfaktor wurde auf 50 gestellt. Um die Energie der Strahlung noch weiter zu erhöhen wurde der Messabstand zwischen Lichtquelle und Probe von 12 cm auf 5 cm verringert. Der Durchmesser des Messsignals verringert sich dadurch auf ca. 16 mm. Anschließend wurden bei den Stahlblechen GC 030 und EPH 038 Fünffachkalibrationen mit dem Industrieöl 1A erstellt. Bei diesen Messungen ergab sich gerätebedingt ein konstanter Dunkelwert von 425 Intensitätseinheiten, der von jedem Messergebnis subtrahiert wurde. Nach der Subtraktion des Dunkelwertes ergibt die Messung des leeren Stahlblechs Intensitätswerte zwischen 120 (EPH 038) und 240 (GC 030) Intensitätseinheiten. Diese geringe Intensität kann mit einer Fluoreszenz des leeren Stahlblechs erklärt werden. Das Granocoat (GC) beschichtete Stahlblech zeigt mit 240 Intensitätseinheit eine höhere Fluoreszenz als das elektrolytisch verzinkte und phosphatierte Stahlblech (EPH), denn die aufgebrachte organischen Granocoat Schicht wird mit Lösungsmittel-Primern versehen, die fluoreszierende Verbindungen enthalten können. Bei den elektrolytisch verzinkten und phosphatierten Stahlblechen erhält man nach Abzug des Dunkelwertes eine Intensität von 529 Intensitätseinheiten. Diese geringe Fluoreszenz kommt möglicherweise durch fluoreszierende Verunreinigungen auf der Stahloberfläche zustande.

Die Fünffachkalibration auf dem Stahlblech EPH 038 ist in Abbildung 83 zusehen. Abbildung 84 zeigt die Fünffachkalibrationen auf der Stahlprobe GC 030. Die Regressionskoeffizienten, die Verfahrensstandardabweichung und die Bestimmtheitsmaße sind in Tabelle 26 gezeigt.



**Abbildung 83:** Fünffachkalibration des Industrieöls 1A auf dem Stahlblech EPH 038 mit einem LED-Prozessfluorometer. Von den Signalwerten ist der Dunkelstrom bereits abgezogen.



**Abbildung 84:** Fünffachkalibrationen des Industrieöls 1A auf dem Stahlblech GC030. Von den Signalwerten ist der Dunkelstrom bereits abgezogen.

**Tabelle 26:** *Regressionskoeffizienten und Verfahrensstandardabweichung und Bestimmtheitsmaß bei der Kalibration des Industrieöls 1A mit dem LED-Prozessfluorometer*

Stahlblech	Steigung	y-Achsenabschnitt	Verfahrensstandardabweichung	Bestimmtheitsmaß
EPH 038	0,0037	- 0,2043	0,13 g/m <sup>2</sup>	0,978
GC 030	0,0061	- 1,4919	0,13 g/m <sup>2</sup>	0,977

Die Verfahrensstandardabweichung beträgt für beide untersuchte Stahlbleche 0,13 g/m<sup>2</sup> und liegt unterhalb der technischen Vorgabe. Die Verfahrensstandardabweichung ist bei EPH gleich wie bei den Messungen mit dem Laborspektrometer. Bei Granocoat wird eine Verbesserung der Verfahrensstandardabweichung von 0,16 g/m<sup>2</sup> auf 0,13 g/m<sup>2</sup> erzielt. Bei den Messungen mit dem Laborspektrometer unterscheidet sich die Bestimmungsgrenze, wie erwartet, nicht signifikant von den erhaltenen Werten bei Messungen mit dem LED-Prozessfluorometer.

Die Nachweis- und Erfassungsgrenze wurde mit Hilfe der Leerwertmethode bestimmt, die Bestimmungsgrenze mit Hilfe der Kalibriergeradenmethode. Dabei ergaben sich die in Tabelle 27 dargestellten Ergebnisse.

**Tabelle 27:** *Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bei Messung mit dem LED-Prozessfluorometer unter Verwendung des Industrieöls 1A.*

Stahlblech	Nachweisgrenze	Erfassungsgrenze	Bestimmungsgrenze
EPH 038	0,07 g/m <sup>2</sup>	0,14 g/m <sup>2</sup>	0,23 g/m <sup>2</sup>
GC 030	0,09 g/m <sup>2</sup>	0,18 g/m <sup>2</sup>	0,26 g/m <sup>2</sup>

Die Nachweisgrenze für EPH von 0,07 g/m<sup>2</sup> ist im Vergleich mit dem Laborspektrometer (0,06 g/m<sup>2</sup>) praktisch gleich, während bei Granocoat eine Verbesserung von 0,13 g/m<sup>2</sup> auf 0,09 g/m<sup>2</sup> erzielt wurde. Die Erfassungsgrenze bei den Messungen mit dem Laborspektrometer liegt zwischen 0,14 g/m<sup>2</sup> (EPH 038) und 0,26 g/m<sup>2</sup> (GC 030) und damit nicht signifikant über der Erfassungsgrenze bei Messungen mit dem LED-Prozessfluorometer. Diese Grenzwerte sind relevant für eine Reinheitskontrolle.

Die Bestimmungsgrenze liegt zwischen 0,23 g/m<sup>2</sup> (EPH 038) und 0,26 g/m<sup>2</sup> (GC30) und damit wieder deutlich über den technisch relevanten Wert von 0,80 g/m<sup>2</sup>. Zusammenfassend lässt sich damit sagen, dass mit dem Prozessfluorometer die für eine quantitative Bestimmung des Industrieöls 1A die technisch relevanten Vorgaben bezüglich

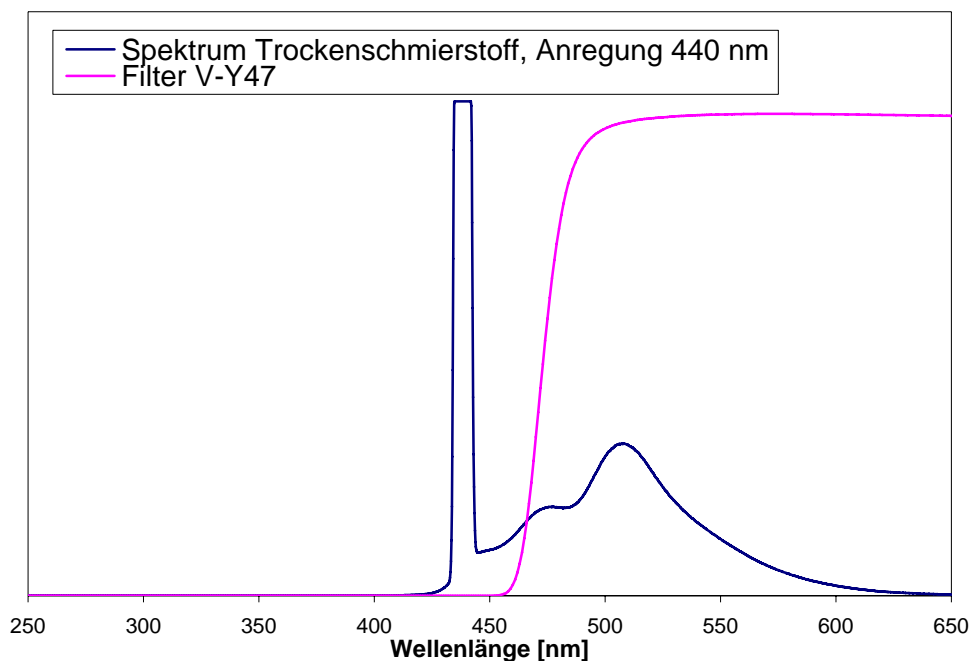
der Verfahrenstandardabweichung wie auch der Bestimmungsgrenze eingehalten werden. Das Prozessfluorometer kann daher diesbezüglich als prozesstauglich betrachtet werden.

### **3.5. Bestimmung der Ölbelegung von nicht markierten Trockenschmierstoffen**

Es werden häufig Trockenschmierstoffe als Korrosionsschutz- und Umformungsöle eingesetzt. Wie bereits in den wissenschaftlichen Grundlagen beschrieben, verhalten sich diese thixotrop. Der Vorteil dieser Art von Schmierstoffen besteht demnach darin, dass sie sich im erkalteten Zustand wie Feststoffe verhalten und so besser an der Metalloberfläche haften. Für die Untersuchung standen nur nicht markierte Trockenschmierstoff zur Verfügung.

#### **3.5.1. Bestimmung der optimalen Messparameter in der Küvette**

Um herauszufinden mit welcher Genauigkeit Kalibrationen mit dem Trockenschmierstoff (Öl 3A) möglich sind, wurden als erstes die optimalen Messparameter bestimmt. Die Vorgehensweise war dabei analog zu den der flüssigen Ölen (siehe Abschnitt 3.2.1, Seite 62). Der Trockenschmierstoff wurde in die Küvette gefüllt, indem er durch Erhitzen verflüssigt wurde. Anschließend wurde die Küvette auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei das Öl wieder einen festen Aggregatzustand angenommen hat. Wie in Tabelle 28 gezeigt, ergab sich eine optimale Anregungswellenlänge von 440 nm und ein Emissionsmaximum bei 487 nm. Aufgrund der Anregungswellenlänge von 440 nm kann nicht mehr mit dem bei den flüssigen Ölen verwendeten Filter KV-418 gearbeitet werden, sondern es wird der Filter V-Y47 verwendet. Die Transmissionskurve des Filters V-Y47 ist in Abbildung 85 gezeigt.



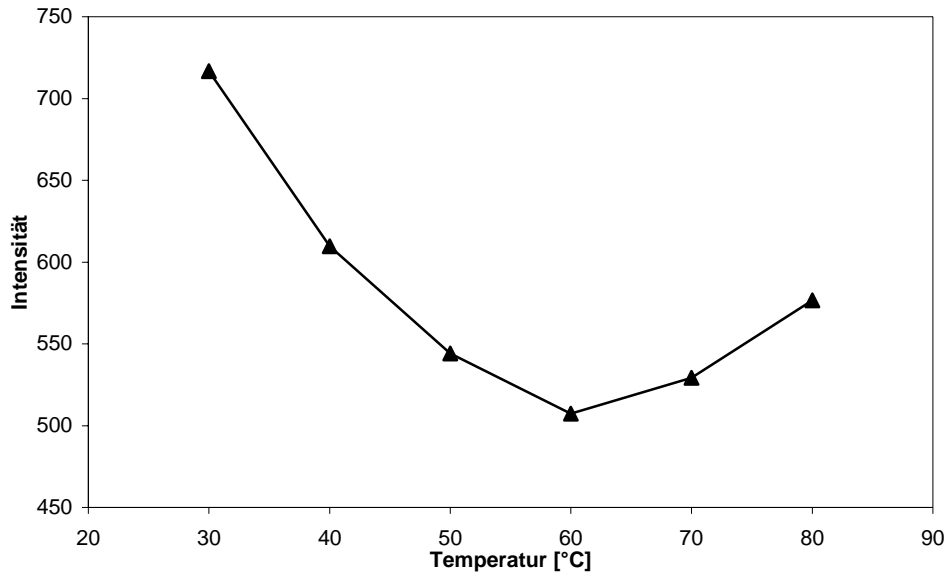
**Abbildung 85:** Transmissionscharakteristik des Filter V-Y47 und Spektrum des Trockenschmierstoffes bei einer Anregung von 440 nm.

**Tabelle 28:** Optimale Messparameter für die Küvettenmessung des Industrieöls 3A.

Anregung	440 nm
Emission	487 nm
Scan Geschwindigkeit	Medium
Scan Intervall	0,2 nm
Spektrale Spaltbreite	10 nm
Empfindlichkeit	Low
Filter	Y-Y47

### 3.5.2. Temperaturabhängigkeit

Wie bereits erwähnt, ist die Fluoreszenz von der Temperatur abhängig. Der Trockenschmierstoff wurde ebenfalls auf diese Temperaturabhängigkeit untersucht. Dazu wurden Messungen zwischen 30 °C und 80 °C durchgeführt. Dabei ergab sich folgende temperaturabhängige Kurve der Fluoreszenzintensität.

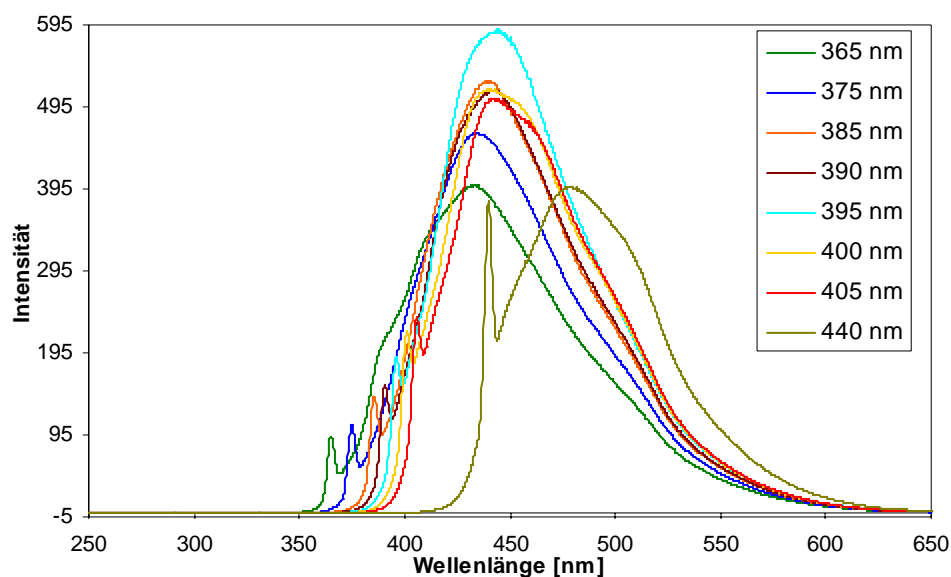


**Abbildung 86:** Temperaturabhängigkeit Industrieöl 3, Anregung 440 nm, Spalt 10 low, Filter V-Y47.

Zwischen 30 °C und 60 °C nimmt die Intensität, wie erwartet, mit der Temperatur ab. Zwischen 60 °C und 80 °C nimmt die Intensität mit steigender Temperatur wieder zu, was auf den ersten Blick anormal erscheint. Die Intensitätszunahme mit der Temperatur kann mit dem Schmelzen des Trockenschmierstoffes erklärt werden. Mit der Änderung des Aggregatzustandes von fest nach flüssig ändern sich auch die optischen Eigenschaften des Öls. Im festen Zustand sieht das Öl optisch honigartig aus. Im flüssigen Zustand hingegen ist die Farbe des Öls dunkler, es sieht aus wie die Öle, die auch bei Raumtemperatur flüssig sind. Durch die Änderung der optischen Eigenschaften können sich auch die Eigenschaften der Fluoreszenz ändern, weshalb es zu einem Anstieg der Fluoreszenzintensität bei einer höheren Temperatur kommen kann. Insgesamt nimmt die Fluoreszenzintensität zwischen 30 °C und 60 °C um durchschnittlich 0,58 % pro °C ab. Zwischen 60 °C und 80 °C ergibt sich eine relative Zunahme von 0,68 % pro °C.

Weiter wurde untersucht, ob die optimale Anregungswellenlänge des Trockenschmierstoffes bei 80 °C anders als bei Raumtemperatur ist. Dazu wurde bei einer konstanten Temperatur von 80 °C<sup>8</sup> die Anregungswellenlänge verändert. Die erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 87 gezeigt.

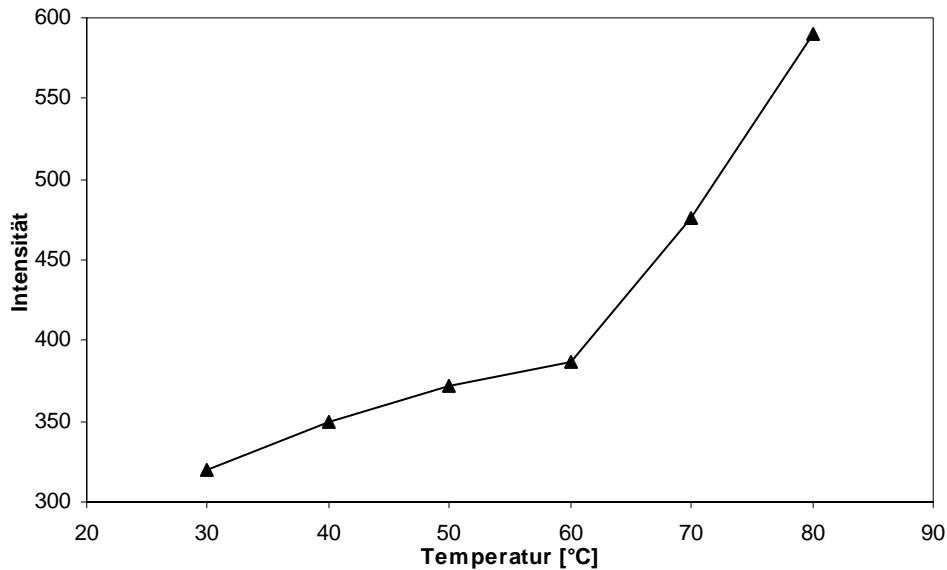
<sup>8</sup> Es wurde festgestellt, dass die Fluoreszenzintensität bei dieser Temperatur höher ist. Daher wurden diese Untersuchungen nicht bei spektralen Spaltbreiten von 10 nm mit der Empfindlichkeit „low“, sondern bei spektralen Spaltbreiten von 3 nm mit der Empfindlichkeit „high“ durchgeführt.



**Abbildung 87:** Bestimmung der optimalen Anregungswellenlänge bei 80 °C.

Bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm ist die Emissionsintensität am höchsten. Das Maximum lag bei 340 nm. Dieses ist eine erhebliche Veränderung gegenüber dem Öl bei 20 °C. Wie bereits erwähnt, kann dies mit den Änderungen der optischen Eigenschaften bei höheren Temperaturen zusammenhängen. Der Trockenschmierstoff wird bei hohen Temperaturen flüssig und besitzt damit ähnliche optische Eigenschaften wie die flüssigen Öle. Bei beiden flüssigen nicht markierten Ölen liegt die optimale Anregung bei 385 nm und das Emissionsmaximum bei 440 nm.

Weiter wurde die Temperaturabhängigkeit der Emissionsintensität bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm untersucht (siehe Abbildung 88).



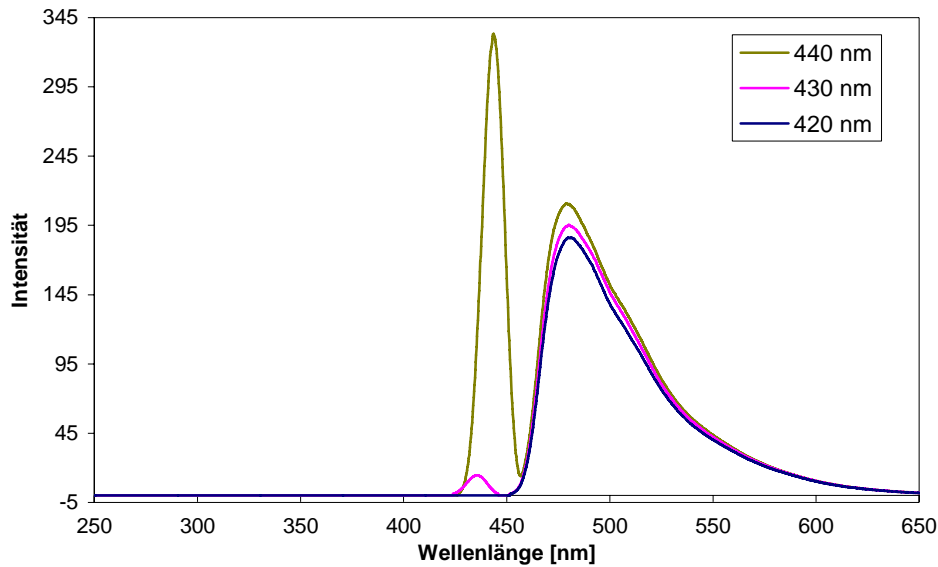
**Abbildung 88:** Temperaturabhängigkeit Industrieöl 3, Anregung 395 nm, Spalt 3 high ohne Filter.

Am oberen Diagramm ist zu erkennen, dass die Fluoreszenzintensität bei einer Anregung von 395 nm mit höherer Temperatur deutlich ansteigt. Es ist ein scharfer Übergang bei 60 °C zu erkennen, wo sich das Öl verflüssigt. Bei dem hier untersuchten Trockenschmierstoff ergibt sich bei einer Anregung von 395 nm zwischen 30 °C und 60 °C eine relative Zunahme von 0,71 % pro °C. Zwischen 70 °C und 80 °C ergibt sich eine relative Zunahme von 2,38 % pro °C.

### 3.5.3. Optimierung der Messparameter bei Messung auf dem Stahlblech

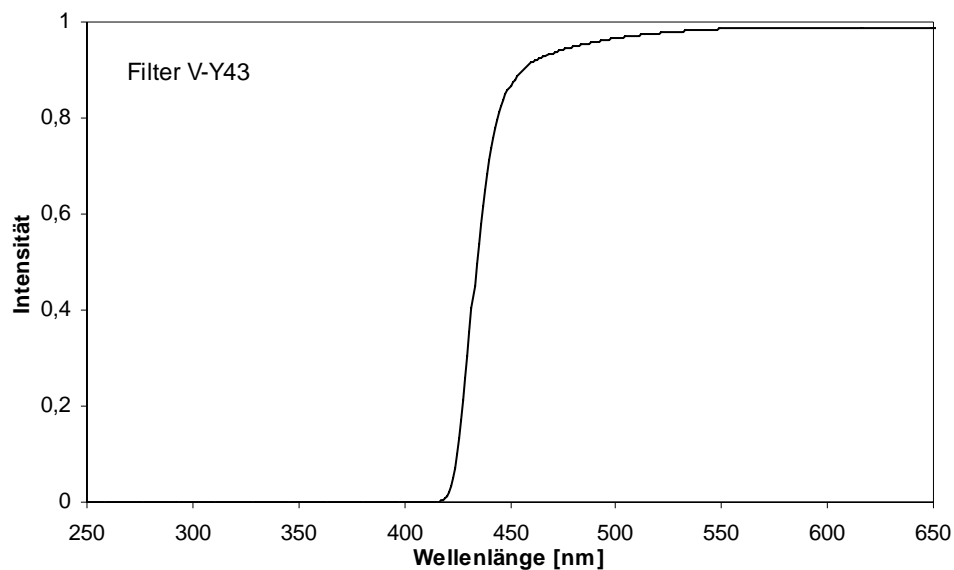
Aufgrund der 45° Messgeometrie ist die Streuung des Anregungslichtes stärker als bei Messungen in der Küvette, daher ist nicht sichergestellt, dass bei einer Anregungswellenlänge von 440 nm das gesamte Streulicht durch den bisher verwendeten Filter V-Y47 herausgefiltert wird. Dies wurde auf dem Stahlblech VZ 079 mit einer Ölbelegung von 1,60 g/m<sup>2</sup> getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 89 gezeigt.





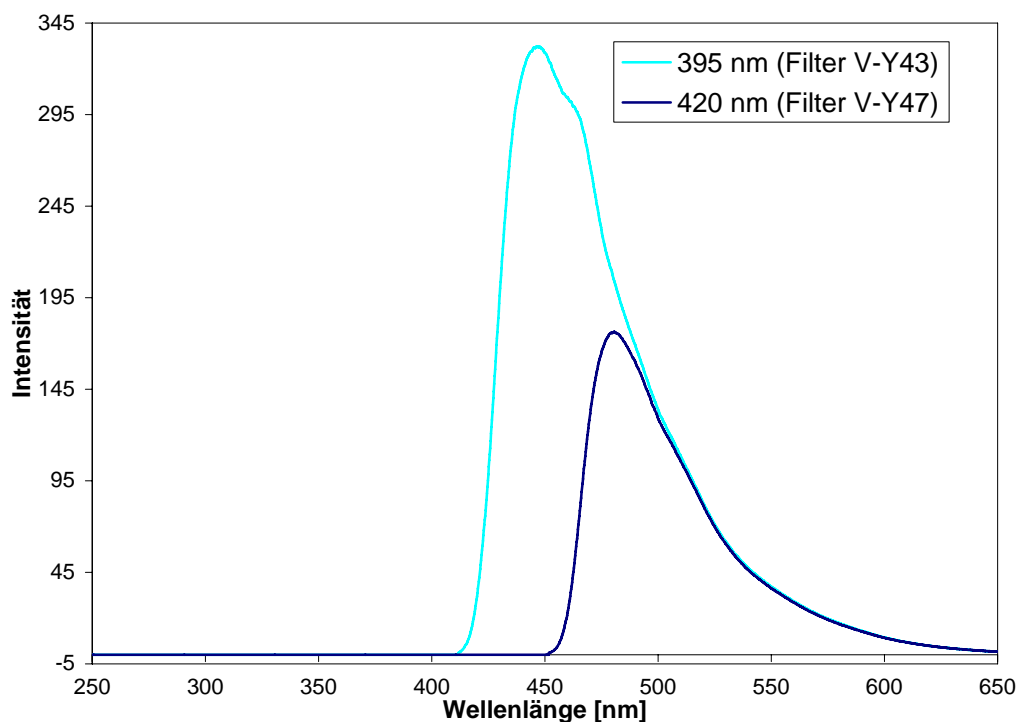
**Abbildung 89:** Emissionsspektren des Industrieöls 3A auf dem Stahlblech VZ 079 mit einer Ölbelegung von  $1,60 \text{ g/m}^2$  mit den Filter V-Y47.

Abbildung 89 zeigt, dass bei einer Anregungswellenlänge von 440 nm ein sehr intensiver Streulichtpeak auftritt, während bei einer Anregung bei 420 nm die gesamte Emissionsstrahlung abgeschirmt wird. Das Emissionsmaximum liegt bei 480 nm. Der verwendete Filter V-Y47 hat bei dieser Wellenlänge allerdings nur eine Transmission von 75 %. Das beeinträchtigt die Signalintensität. Daher wurde der Filter V-Y43 eingesetzt und die Anregungswellenlänge auf 395 nm geändert, die von diesem Filter komplett abgeschirmt wird. Das Emissionsmaximum verschiebt sich dann auf 447 nm, bei dem der Filter zu 85 % durchlässig ist (siehe Abbildung 90). Der dadurch gewonnene Intensitätsvorteil wird in Abbildung 91 gezeigt.



**Abbildung 90:** Filterkurve V-Y43.

In Abbildung 91 sind die Emissionsspektren des Industrieöls 3A auf dem Stahlblech VZ 079 mit einer Ölbelegung von  $1,58 \text{ g/m}^2$  gezeigt.



**Abbildung 91:** Emissionsspektren des Industrieöls 3A auf dem Stahlblech VZ 079 mit einer Ölbelegung von  $1,58 \text{ g/m}^2$ .

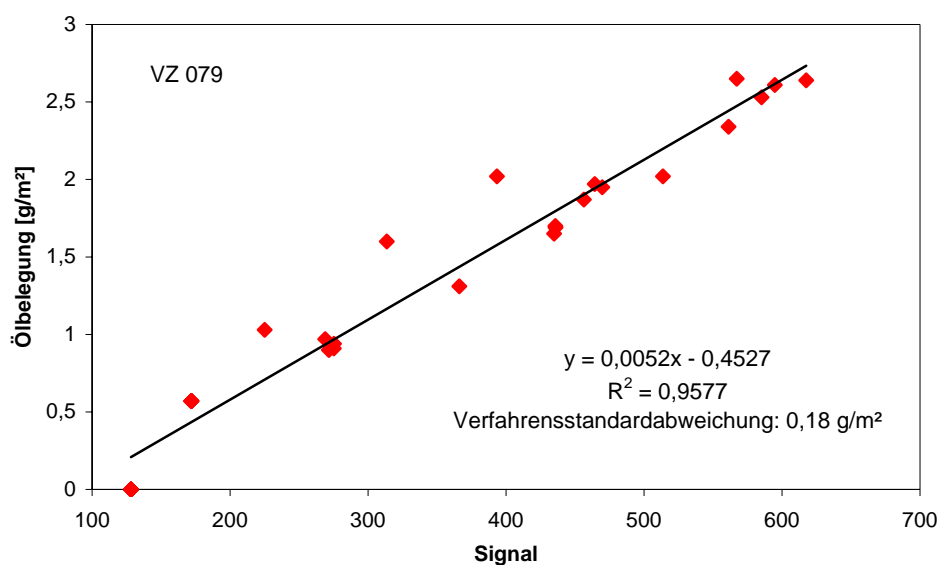
Alle nachfolgenden Kalibrationen werden demnach bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm erstellt. Tabelle 29 zeigt noch einmal zusammenfassend die Geräteparameter, mit denen die Kalibrationen durchgeführt werden.

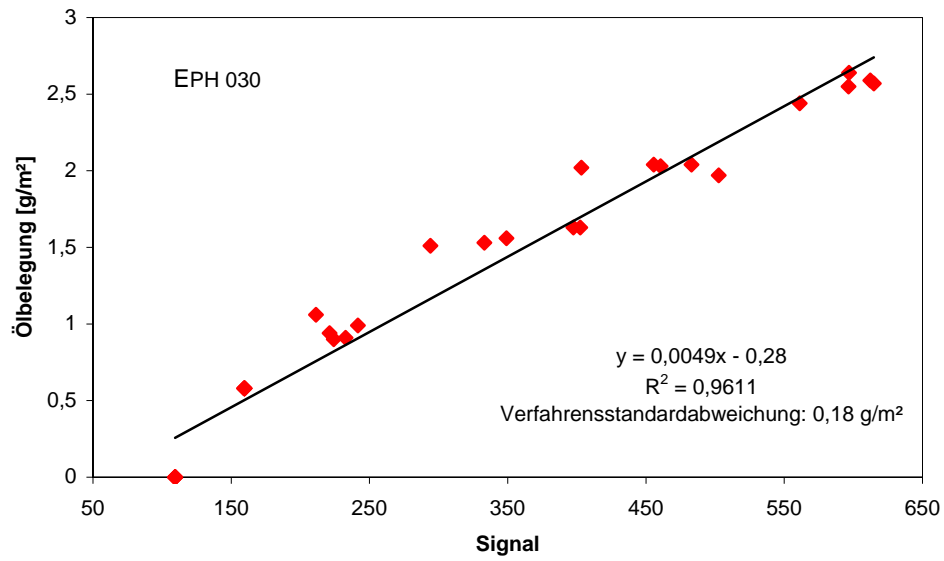
**Tabelle 29:** Optimale Geräteparameter für die Messung des Industrieöls 3A (Trockenschmierstoff).

Anregung	395 nm
Scan Geschwindigkeit	Medium
Scan Intervall	0,2 nm
Spektrale Spaltbreite	10 nm
Empfindlichkeit	Low
Filter	V-Y43

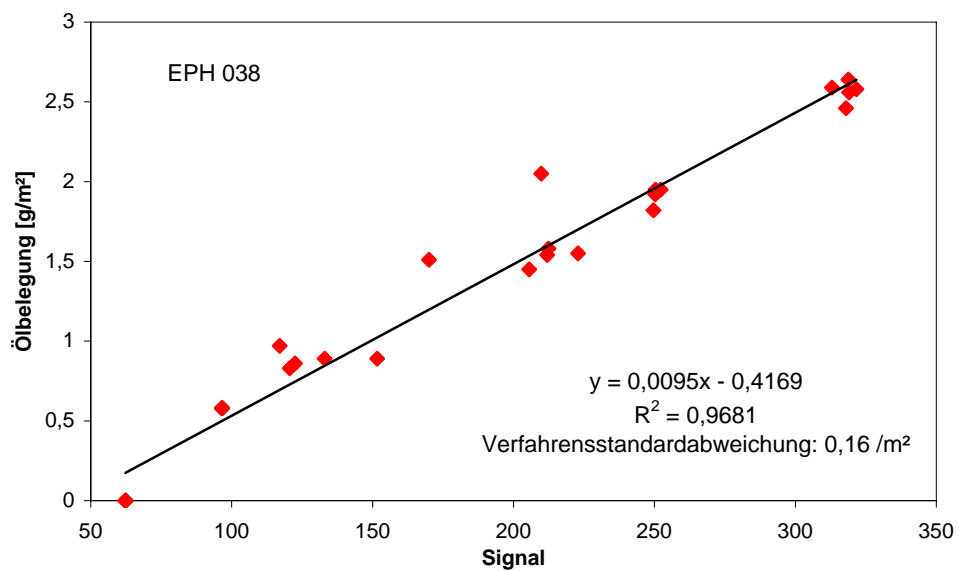
### 3.5.4. Erstellung von Kalibrationen

Bei der Erstellung der Kalibrationen für den Trockenschmierstoff wird wie bei den vorangegangenen Ölen vorgegangen. Es wurden auf den Stahlblechen Kalibrationen zwischen 0,5 g/m<sup>2</sup> und 2,5 g/m<sup>2</sup> erstellt. Diese sind in Abbildung 92 bis Abbildung 95 zusehen.

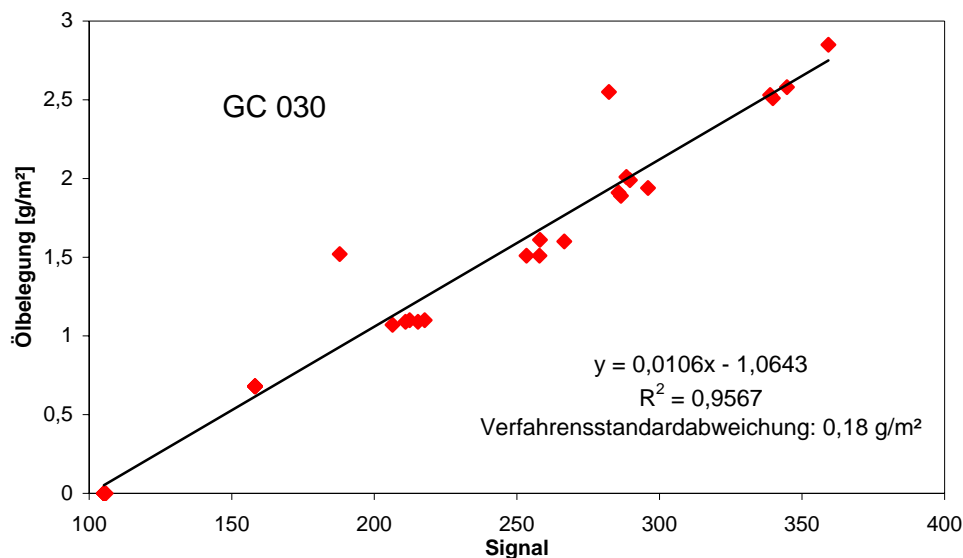
**Abbildung 92:** Fünffachkalibration des Trockenschmierstoffes auf dem Stahlblech VZ 079.



**Abbildung 93:** Fünffachkalibration des Trockenschmierstoffes auf dem Stahlblech EPH 030.



**Abbildung 94:** Fünffachkalibration des Trockenschmierstoffes auf dem Stahlblech EPH 038.



**Abbildung 95:** Fünffachkalibration des Trockenschmierstoffes auf dem Stahlblech GC 030.

**Tabelle 30:** Regressionskoeffizienten, Verfahrensstandardabweichung und Bestimmtheitsmaße bei Kalibration mit dem Industrieöl 3A.

Stahlblech	Steigung	y-Achsenabschnitt	Verfahrensstandardabweichung	Bestimmtheitsmaß
VZ 079	0,0052	-0,4527	0,18 g/m²	0,958
EPH 030	0,0049	-0,28	0,18 g/m²	0,961
EPH 038	0,0095	-0,4169	0,16 g/m²	0,968
GC 030	0,0106	-1,0643	0,18 g/m²	0,957

Wie Tabelle 30 zeigt liegen die Verfahrensstandardabweichungen zwischen 0,16 g/m² (EPH 038) und 0,18 g/m² (VZ 079, EPH 030, GC 030). Damit liegen sie oberhalb der technischen Vorgabe von 0,15 g/m². Die Verfahrensstandardabweichung ist größer als beim Industrieöl 1A, dem vorher untersuchten flüssigen Öl, was auf eine größere Inhomogenität der Trockenschmierstoff-Schicht auf dem Stahlblech zurückgeführt werden kann, denn es ist aufgrund des festen Aggregatzustandes des Trockenschmierstoffes bei Raumtemperatur schwieriger bei der Herstellung der Standards eine homogene Schicht auf die Metalloberfläche aufzubringen.

### 3.5.5. Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze wurde wie bei den vorherigen Ölen bestimmt. Dabei ergaben sich, die in Tabelle 31 dargestellten Werte.

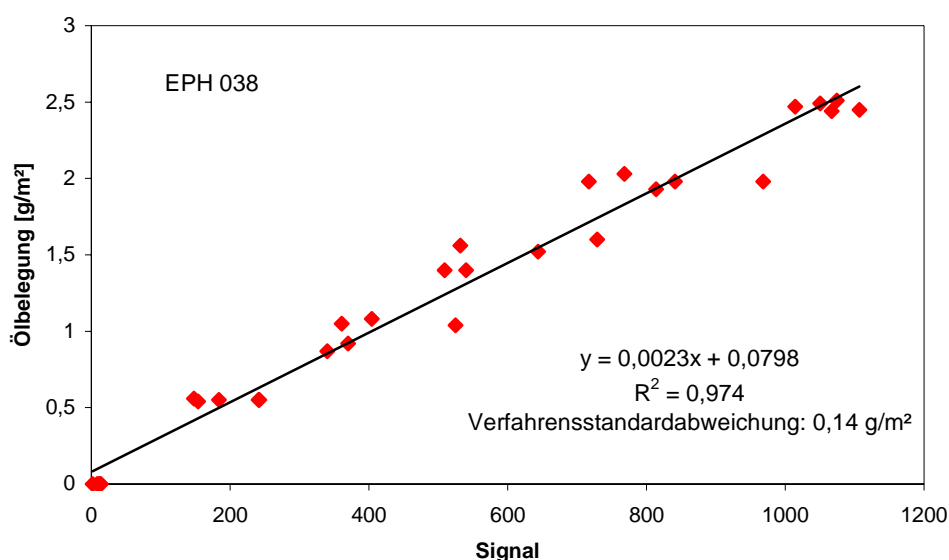
**Tabelle 31:** *Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen des Industrieöls 3A.*

<b>Stahlblech</b>	<b>Nachweisgrenze</b>	<b>Erfassungsgrenze</b>	<b>Bestimmungsgrenze</b>
VZ 079	0,08 g/m <sup>2</sup>	0,16 g/m <sup>2</sup>	0,31 g/m <sup>2</sup>
EPH 030	0,05 g/m <sup>2</sup>	0,10 g/m <sup>2</sup>	0,30 g/m <sup>2</sup>
EPH 038	0,05 g/m <sup>2</sup>	0,10 g/m <sup>2</sup>	0,27 g/m <sup>2</sup>
GC 030	0,10 g/m <sup>2</sup>	0,20 g/m <sup>2</sup>	0,32 g/m <sup>2</sup>

Die Bestimmungsgrenze liegt zwischen 0,27 g/m<sup>2</sup> (EPH 038) und 0,32 g/m<sup>2</sup> (GC 030) damit ist eine quantitative Schichtdickenbestimmung von technisch relevanten Ölbelegungen möglich. Die Bestimmungsgrenze ist ein wenig höher als bei den flüssigen Ölen, wo sie zwischen 0,20 g/m<sup>2</sup> (EPH 030) und 0,28 g/m<sup>2</sup> (GC 030) liegt. Da die Verfahrensstandardabweichung bei den Trockenschmierstoffen ebenfalls ein wenig höher lag, waren etwas höhere Bestimmungsgrenzen zu erwarten. Die Nachweis- und Erfassungsgrenze hingegen liegt beim Trockenschmierstoff nicht höher als bei den flüssigen nicht markierten Ölen. Die Erfassungsgrenze beim Trockenschmierstoff liegt zwischen 0,10 g/m<sup>2</sup> (EPH 030) und 0,20 g/m<sup>2</sup> (GC 030). Beim untersuchten flüssigen nicht markierten Öl liegt sie zwischen 0,12 g/m<sup>2</sup> (EPH 030) und 0,26 g/m<sup>2</sup> (GC 030). Damit unterscheiden sich die Erfassungsgrenzen nicht signifikant voneinander, obwohl die Bestimmungsgrenze beim Trockenschmierstoff etwas höher liegt. Dieses kann mit den unterschiedlichen Auswertemethoden erklärt werden. Da die Bestimmungsgrenze nach der Kalibriermethode berechnet wird, spielen die Verfahrensstandardabweichung und damit die Inhomogenitäten bei der Ölbelegung eine große Rolle. Die Nachweis- und Erfassungsgrenze hingegen werden nach der Leerwertmethode bestimmt, wo nur die Streuung der leeren Blechprobe beachtet wird. Diese Methode ist also vom Öl weitgehend unabhängig und nur von den verwendeten Geräteparametern abhängig. Daher spielen bei der Nachweis- und Erfassungsgrenze die Inhomogenitäten, die beim Auftragen des Trockenschmierstoffes entstehen keine Rolle.

### 3.5.6. Messungen mit dem LED-Prozessfluorometer

Durch Messungen mit einer Leuchtdiode als Anregungsquelle anstelle einer Xenon-Lampe (Laborspektrometer) konnte bei den nicht markierten flüssigen Ölen beim Granocoat (GC) eine Verbesserung erzielt werden. Auch mit dem Trockenschmierstoff wurden Messungen mit dem LED-Prozessfluorometer durchgeführt. Es wurden die gleichen Geräteparameter wie beim flüssigen, nicht markierten Öl verwendet. Die Messungen wurden mit einem Verstärkungsfaktor von 50 und einer „Control-Spannung“ von 0,877 V durchgeführt, was einer Photomultiplier Verstärkung von  $10^{6,2}$  entspricht. Der Dunkelwert von 425 Intensitätseinheiten wurde wiederum vom Messergebnis subtrahiert. In Abbildung 96 ist eine Fünffachkalibration auf dem Stahlblech EPH 038 gezeigt. Tabelle 32 zeigt die Regressionskoeffizienten, die Verfahrensstandardabweichungen und das Bestimmtheitsmaß der Fünffachkalibrationen auf den Stahlblechen EPH 038 und GC 030.



**Abbildung 96:** Fünffachkalibration des Industrieöls 3A auf der Stahlprobe GC 030 mit dem LED-Prozessfluorometer.

**Tabelle 32:** Regressionskoeffizienten, Verfahrensstandardabweichung und Bestimmtheitsmaße bei Verwendung des LED-Prozessfluorometers und dem Industrieöl 3A.

Stahlblech	Steigung	y-Achenabschnitt	Verfahrensstandardabweichung	Bestimmtheitsmaß
EPH 038	0,0023	0,798	0,14 g/m <sup>2</sup>	0,974
GC 030	0,0049	- 1,094	0,14 g/m <sup>2</sup>	0,975

Die ermittelte Verfahrensstandardabweichung bei Messung mit dem LED-Prozessfluorometer liegt sowohl beim EPH 038 als auch beim GC 030 bei 0,14 g/m<sup>2</sup> und damit innerhalb der technischen Vorgabe von maximal 0,15 g/m<sup>2</sup>. Es konnte also gegenüber den Messungen mit dem Laborspektrometer eine Verbesserung erzielt werden. Bei den Messungen mit dem Laborspektrometer lag die Verfahrensstandardabweichung zwischen 0,16 g/m<sup>2</sup> (EPH 038) und 0,18 g/m<sup>2</sup> (GC 030). Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen sind in Tabelle 33 gezeigt. Die Nachweis- und Erfassungsgrenze ist identisch mit denen des nicht markierten flüssigen Öls 1A.

**Tabelle 33:** Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze bei Messung des Industrieöls 3A mit dem LED-Prozessfluorometer.

Stahlblech	Nachweisgrenze	Erfassungsgrenze	Bestimmungsgrenze
EPH 038	0,07 g/m <sup>2</sup>	0,14 g/m <sup>2</sup>	0,25 g/m <sup>2</sup>
GC 030	0,09	0,18 g/m <sup>2</sup>	0,30 g/m <sup>2</sup>

Die Bestimmungsgrenze, die zwischen 0,25 g/m<sup>2</sup> (EPH 038) und 0,30 g/m<sup>2</sup> (GC 030) liegt unterscheidet sich nicht signifikant von der Bestimmungsgrenze der Messungen mit dem Laborspektrometer. Bei den Messungen mit dem Laborspektrometer konnte eine Bestimmungsgrenze zwischen 0,27 g/m<sup>2</sup> (EPH 038) und 0,32 g/m<sup>2</sup> (GC 030) ermittelt werden. Auch bezüglich des Trockenschmierstoffes erfüllt also das Prozessfluorometer die technischen Vorgaben und kann damit auch in diesem Fall als prozesstauglich bezeichnet werden.

#### 3.6. Entwicklung eines Dauerstabilen Normals

Um ein Messgerät unabhängig von selbst hergestellten Standard überprüfen zu können, wäre es interessant ein Normal zu entwickeln, was für diesen Zweck eingesetzt werden kann. Die Fluoreszenzintensität des Normals sollte sich in einem langen Zeitraum unter definierten Lagerungsbedingungen nicht verändern. Außerdem sollte sowohl die Anregungs- als auch die Emissionswellenlänge in einem ähnlichen Bereich wie bei den verwendeten Ölen liegen. Die Messung sollte unter ähnlichen Bedingungen wie bei den Realproben, in Reflexion möglich sei, wozu eine fluoreszierende Schicht auf einer Oberfläche wie z.B. einem Objektträger aufgebracht wird.

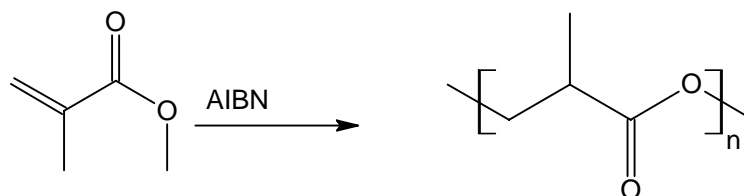
Da Plexiglas (Polymethylmethacrylat, PMMA) sehr stabil ist [132] und es möglich ist Fluorophore in diese Schicht einzuschließen [133] wurde Plexiglas als Trägermaterial



gewählt. Als Fluorophore wurden Lumineszenzfarbstoffe gewählt, die ähnliche Fluoreszenzeigenschaften zeigen wie die verwendeten Öle. Folgende Farbstoffe wurden verwendet:

- 4-Methylumbelliferone, Anregung 365 nm, Emission 445 nm [134]
- Calcein Blue, Anregung 375 nm, Emission 435 nm [135]
- 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien, Anregung 355 nm, Emission 430 nm [136]

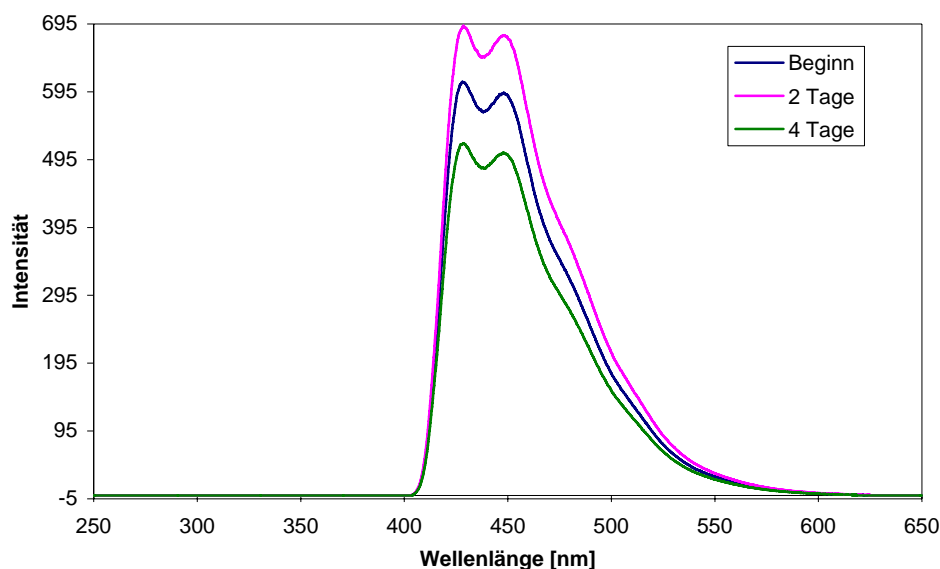
Das Plexiglas wurde durch die Polymerisation von Monomethylmethacrylat (MMA) mit Hilfe des Radikalstarters Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) zu Polymethylmethacrylat (PMMA) polymerisiert. Dazu wurden 1,25 mg AIBN in 3 mL MMA gelöst. Zuvor wurde das Fluorophor im MMA gelöst. Das Gemisch wurde in einem 93 °C bis 97 °C warmen Wasserbad 20 min gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in ein Eisbad gestellt. Nachdem die Temperatur unter 40 °C gesunken ist, wurden nochmals 1,25 mg AIBN zugegeben. Das Gemisch wurde mit Hilfe eines Spincoater auf einem Glasobjektträger aufgetragen. Anschließend wurde der beschichtete Objektträger zum Nachpolymerisieren für 65 min in einem 70 °C warmen Trockenschrank gelegt. Für die Polymerisation gilt folgende Reaktionsgleichung [137]:



Da sich sowohl 4-Methylumbelliferone als auch das Calcein blue nicht im MMA gelöst haben, konnte kein Dauerstabiles Normal mit diesen Fluorophoren hergestellt werden. Es konnten 8,45 mg 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien im MMA gelöst werden. Nach der Polymerisation wurde mit Hilfe eines Spincoaters bei 68000 U/min 4,57579 g des Polymers auf den Glasobjektträger aufgebracht, was einer Belegung von 0,45 g/m<sup>2</sup> entspricht. Anschließend wurde ein beschichteter Objektträger an normaler Laborluft gelagert, einer im Dunkeln bei Raumtemperatur, einer im Trockenschrank bei 70 °C.

Die Fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen wurden bei spektralen Spaltbreiten von 1,5 nm und der Empfindlichkeit „high“ durchgeführt. Bei den Untersuchungen der Stabilität stellte sich heraus, dass die Beschichtung unter keinen der untersuchten Lagerungsbedingungen stabil war. In Abbildung 97 ist die Veränderung der Fluoreszenzintensität nach unterschiedlichen Lagerungszeiten im Dunkeln bei Raumtemperatur dargestellt. Die Abnahme der Intensität ist schon nach wenigen Tagen

erheblich und damit kommt eine Verwendung des dauerstabilen Normals nicht in Frage. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf anderen Gebieten lag, wurde der Versuch an dieser Stelle abgebrochen. Es bleibt zukünftigen Arbeiten vorbehalten hier nach geeigneten Alternativen zu suchen.



**Abbildung 97:** *Veränderung der Fluoreszenzintensität von 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien in PMMA bei Lagerung im Dunkeln bei Raumtemperatur.*

### 3.7. Chromatographische Auftrennung der Öle

Die Ursache der nativen Fluoreszenz der Mineralöle konnte bisher in der Literatur nicht eindeutig geklärt werden. Daher stellt sich die Frage, ob dieses mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie möglich ist. Dabei wurden DC-Platten benutzt, die keine Eigenfluoreszenz zeigen, sowie Platten die bei 366 nm fluoreszieren. Nach der Auftrennung erfolgte die Auswertung unter der UV-Lampe bei 366 nm. Bei den nicht fluoreszierenden DC-Platten werden fluoreszierende Spots durch ein blaues Leuchtereignis erkannt. Bei den selbstfluoreszierenden DC-Platten zeigen die fluoreszierenden Spots einen dunklen Fleck. Zur Auftrennung wurden jeweils die Industrieöle 1AM, 1A, 1 aufgetragen. Nachdem sie 10 min bei Raumtemperatur getrocknet wurden, konnten sie im Laufmittel entwickelt werden. Die Laufzeit unterschied sich zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln erheblich. Als Laufmittel wurde in beiden Fällen die elutrope Reihe [138] verwendet. Allerdings war in keinem Fall eine Trennung der fluoreszierenden Substanzen möglich, da der fluoreszierende Spot über den gesamten Bereich lief. Daher kann man zu dem Schluss kommen, dass eine Abtrennung der fluoreszierenden Substanzen nicht möglich ist. Das ist darauf

zurückzuführen, dass die Fluoreszenz nicht durch die zugesetzten Additive verursacht wird, da die im Öl vorhandenen Additive sich mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie trennen lassen [139]. Die Fluoreszenz rührt aus den im Grundöl vorhandenen polyaromatischen Kohlenwasserstoffen [140], die durch Dünnschichtchromatographie nicht vom Öl getrennt werden können. Auch mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie ist kein stoffspezifischer Nachweis der im Öl vorhandenen fluoreszenzaktiven Komponenten möglich [141], da Fluoreszenzspektren nur wenige charakteristische Merkmale aufweisen [142]. Zudem ist es wahrscheinlich, dass die gemessenen Fluoreszenzspektren durch Überlappung der Spektren von mehreren aromatischen Komponenten zustande kommen, was eine Interpretation zusätzlich erschwert.

#### **4. Zusammenfassung und Ausblick**

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob eine quantitative Bestimmung der Ölbelegung [in  $\text{g/m}^2$ ] auf Metalloberflächen mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie möglich ist und ob diese Methode auf markierte Öle angewiesen ist. Außerdem wurde die Fragestellung behandelt, ob die fluoreszenzspektrometrische Bestimmung auch beim Auftreten von Öltröpfchen funktioniert, wo die IR-Spektroskopie aufgrund von Minderbefund versagt. Die Untersuchungen wurden mit einem konventionellen Laborspektrometer mit Xenon Lichtquelle und zusätzlich einem LED-Prozessfluorometer durchgeführt.

Es bestand eine technische Vorgabe bezüglich der Verfahrensstandardabweichung, die maximal  $0,15 \text{ g/m}^2$  betragen sollte. Bei den markierten Ölen konnte diese Vorgabe in allen Fällen eingehalten werden. Bei den nicht markierten Ölen, besonders beim Trockenschmierstoff, lag die Verfahrensstandardabweichung der Kalibrationen mit dem Laborspektrometer teilweise geringfügig darüber. Bei Messungen mit dem LED-Prozessfluorometer konnte auch bei den nicht markierten Ölen, einschließlich des Trockenschmierstoffes die technische Vorgabe eingehalten werden.

In der Industrie müssen Ölbelegungen zwischen  $0,8 \text{ g/m}^2$  bis  $2 \text{ g/m}^2$  quantitativ erfasst werden. Die ermittelte Bestimmungsgrenze lag in allen untersuchten Fällen deutlich unterhalb von  $0,8 \text{ g/m}^2$ . Da eine Kalibration bis zu  $6 \text{ g/m}^2$  mit einer Verfahrensstandardabweichung innerhalb der technischen Vorgabe möglich ist, gab es auch mit der oberen Grenze keine Probleme. Technisch relevante Ölbelegungen können damit sowohl bei markierten als auch bei nicht markierten Ölen problemlos erfasst werden.

Bei der Simulation von Öltröpfchen wurde ein leichter Minderbefund festgestellt, der allerdings deutlich geringer ausfällt als bei der IR-Spektroskopie. Das spricht dafür, dass mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie auch in Gegenwart von Öltröpfchen eine quantitative Bestimmung der Ölbelegung möglich ist.

Die Fluoreszenzintensität ist temperaturabhängig, wodurch es bei Temperaturschwankungen zu einem gewissen Fehler kommt, der allerdings für die technische Anwendung vernachlässigbar ist.

Die erstellten Kalibrationen sind sowohl von der chemischen als auch von der physikalischen Oberflächenbeschaffenheit der Stahlbleche abhängig. Daher müssen Kalibrationen für jeden Oberflächentyp erstellt werden. Da unterschiedliche Hersteller unterschiedliche Texturierungsverfahren für die Oberflächen der Stahlbleche verwenden, muss bei der Kalibrierung zum Teil auch der Hersteller berücksichtigt werden. Bei

elektrolytisch verzinkten und phosphatierten (EPH) Stahlblechen und bei Kaltbandblechen (KB) ist dieses unbedingt erforderlich, um eine Verfahrensstandardabweichung innerhalb der technischen Vorgabe zu erhalten. Beim Granocoat ist eine Trennung nach Hersteller nicht erforderlich, da die physikalische Oberflächenstruktur durch die organische Schicht überdeckt wird.

Grundsätzlich ist sowohl die Verfahrensstandardabweichung als auch die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze bei markierten Ölen niedriger als bei nicht markierten Ölen. Das Markieren von Ölen ist allerdings mit einem erheblichen Zeit- und Kostenaufwand verbunden. Außerdem ist nicht geklärt, ob der Marker die Wirksamkeit der Öle negativ beeinflusst.

Die vorliegende Arbeit zeigt, wie mit einem LED-Prozessfluorometer auch bei nicht markierten Ölen Spezifikationen bezüglich der Verfahrensstandardabweichung und Bestimmungsgrenze erreicht werden konnten, die den technischen Anforderungen genügen. Ferner konnte gezeigt werden, dass sich die Anregungswellenlänge des LED-Prozessfluorometers von 365 nm für eine Vielzahl unterschiedlicher Öle eignet.

Der nächste Schritt wird die direkte Erprobung im Prozess sein. Einer erfolgreichen prozessanalytischen Anwendung dürfte jedoch nach den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen nichts im Wege stehen. Damit eröffnet sich mit der Fluorometrie eine neue bzw. ergänzende prozessanalytische Technologie (PAT) für die Ölbestimmung auf Stahl.

## 5. Literaturverzeichnis

- [1] Wüstenberg, D., *Temporärer Korrosionsschutz von Halbzeugen, Bauteilen und Anlagen*, in *Korrosion und Korrosionsschutz*, Kunze, E., Editor. **2001**, Wiley-VCH: Weinheim.
- [2] Flachstahl, S. *Stahl mit Hotmelt*. **2005** [cited; Available from: [http://www.salzgitter-flachstahl.de/de/News/Archiv/2005/Stahl\\_mit\\_Hotmelt/](http://www.salzgitter-flachstahl.de/de/News/Archiv/2005/Stahl_mit_Hotmelt/)].
- [3] Bilstein, W., Enderle, W., Moreas, G., Oppermann, D., Routschek, F., Van De Velde, F., *Two system for online oilfilm and surface roughness measurement for strip steel production*, *Revue de Métallurgie cahiers de informations techniques*, **2007**, 104 (7/8): p. 348 - 353.
- [4] Mang, T., Kubicki, F., Losch, A., Buss, W., *Forming Lubricants*, in *Lubricants and Lubrication*, Mang, T., Editor. **2007**, Wiley-VCH: Weinheim.
- [5] Perkampus, H. H., *Encyclopaedia of Spectroscopy*, **1995**, Weinheim: Wiley-VCH.
- [6] Christian, G. D., *Analytical Chemistry*, **2004**, Chichester: John Wiley & sons.
- [7] Czichos, H., *Die systemtechnischen Grundlagen der Tribologie*, *Schmiertech. und Tribol.*, **1977**, 24 (5): p. 109-113.
- [8] Mang, T., *Nichtwassermischbare Schmierstoff für die Metallumformung*, *Ass-Ber.*, **1979**, 4 1-15.
- [9] Möller, U. J., *Schutzstoffe und Pflegemittel*, in *Handbuch der Betriebsstoffe für Kraftfahrzeuge*, Bartz, W. J., Editor. **1982**, Expert Verlag: Grafenau.
- [10] Lipp, L. C., *Solid lubricants - their advantages and limitations*, *Lubric. Engng.*, **1981**, 32 (1): p. 574-584.
- [11] Atkins, P. W., De Paula, J., *Physikalische Chemie*, **2006**, Weinheim: Wiley-VCH.
- [12] Rendell, D., *Fluorescence and Phosphorescence*, **1997**, Chichester: John Wiley & Sons.
- [13] Michalet, X., Kapanidis, A. N., Laurence, T., Pinaud, F., Doose, S., Pflughoeft, M., Weiss, S., *The power and prospects of fluorescence microscopies and spectroscopies*, *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure*, **2003**, 32 161-182.
- [14] RichardsKortum, R., SevicMuraca, E., *Quantitative optical spectroscopy for tissue diagnosis*, *Annual Review of Physical Chemistry*, **1996**, 47 555-606.
- [15] Winter, R., Noll, F., *Methoden der Biophysikalischen Chemie*, **1998**, Stuttgart: Teubner.
- [16] Turner, D. W., *Molecular Photoelectron Spectroscopy - Phys*, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **1970**(SEP): p. 154-&.
- [17] Eftink, M. R., Ghiron, C. A., *Fluorescence quenching studies with proteins*, *Analytical Biochemistry*, **1981**, 114 (2): p. 199-227.
- [18] Lichtman, J. W., Conchello, J. A., *Fluorescence microscopy*, *Nature Methods*, **2005**, 2 (12): p. 910-919.
- [19] Schulman, S. G., Kovi, P. J., *Electronic Absorption and Fluorescence study of Ionization and Intramolecular Hydrogen Bonding in alpha, beta, omicron-hydroxynaphthoic Acids*, *Analytica Chimica Acta*, **1973**, 67 (2): p. 259-267.
- [20] Royer, C. A., *Approaches of teaching Fluorescence Spectroscopy*, *Biophysical Journal*, **1995**, 68 (3): p. 1191-1195.
- [21] Valeur, B., *Molecular Fluorescence*, **2002**, Weinheim: Wiley-VCH.
- [22] Vogel, H., *Physik*, **1995**, Berlin: Springer Verlag.
- [23] Becker, H. G. O., *Einführung in die Photochemie*, **1991**, Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaft.
- [24] Förster, T., *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, **1982**, Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht.

- [25] Leary, S., *Instrumentelle Analytik*, **1996**, Berlin: Springer.
- [26] Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, **2006**, New York: Springer.
- [27] Wild, G., Andre, J. C., Midoux, N., *Photophysikalische Messverfahren zur Untersuchung von Gas/Flüssig-Reaktoren*, Chem.-Ing.-Tech., **1987**, 59 (4): p. 281-291.
- [28] Bublit, J., *Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzmessungen zur quantitativen Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe in mineralölbelasteten Wasserproben*, in *Dissertation*. **1999**, Christian Albrechts Universität: Kiel.
- [29] Kleesinger, M., Michl, J., *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, **1989**, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
- [30] Zipfel, W. R., Williams, R. M., Webb, W. W., *Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences*, Nat Biotechnol, **2003**, 21 (11): p. 1369-77.
- [31] Helmchen, F., Denk, W., *Deep tissue two-photon microscopy (vol 2, pg 932, 2005)*, Nature Methods, **2006**, 3 (3): p. 235-235.
- [32] Elson, E. L., Magde, D., *Fluorescence Correlation Spectroscopy I. Conceptual basis and theory*, Biopolymers, **1974**, 13 (1): p. 1-27.
- [33] Rigler, R., *Fluorescence Correlation, Single-Molecule detection and large number screening - Application in Biotechnology*, Journal of Biotechnology, **1995**, 41 (2-3): p. 177-186.
- [34] Mataga, N., Kaifu, Y., Koizumi, M., *Solvent Effects upon Fluorescence spectra and the Dipolemoment excited molecules*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **1956**, 29 (4): p. 465-470.
- [35] Geddes, C. D., Lakowicz, J. R., *Metal-enhanced fluorescence*, Journal of Fluorescence, **2002**, 12 (2): p. 121-129.
- [36] Moerner, W. E., Fromm, D. P., *Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy*, Review of Scientific Instruments, **2003**, 74 (8): p. 3597-3619.
- [37] Goedheer, J. C., *Fluorescence in relation to photosynthesis*, Annual Review of Plant Physiology, **1972**, 23 87-&.
- [38] Grossmann, F., Monkhouse, P. B., Ridder, M., Sick, V., Wolfrum, J., *Temperature and pressure dependences of the laser-induced fluorescence of gas-phase acetone and 3-pentanone*, Applied Physics B-Lasers and Optics, **1996**, 62 (3): p. 249-253.
- [39] Patra, D., Mishra, A. K., *Effect of sample geometry on synchronous fluorimetric analysis of petrol, diesel, kerosene and their mixtures at higher concentration*, Analyst, **2000**, 125 (8): p. 1383-1386.
- [40] Gardner, C. M., Jacques, S. L., Welch, A. J., *Fluorescence spectroscopy of tissue: Recovery of intrinsic fluorescence from measured fluorescence*, Applied Optics, **1996**, 35 (10): p. 1780-1792.
- [41] Jiangtao, L., Yutian, W., Zhao, P., *Fluorescence Detection System for Mineral Oil Based on Charge-coupled devices*, Proceedings of SPIE, **2009**, 7283 1-5.
- [42] Stelmaszewski, A., *Fluorescence method for the determination of oil identity*, Optica Applicata, **2004**, 34 (3): p. 405-418.
- [43] Gamlin, C. D., Dutta, N. K., Choudhury, N. R., Kehoe, D., Matison, J. *Evaluation of kinetic parameters of thermal and oxidative decomposition of base oils by conventional, isothermal and modulated TGA, and pressure DSC*. **2002**: Elsevier Science Bv.
- [44] Ali, L. N., Mantoura, R. F. C., Rowland, S. J., *The dissolution and photodegradation of Kuwaiti crude oil in seawater I. Quantitative dissolution and analysis of the seawater-soluble fraction*, Marine Environmental Research, **1995**, 40 (1): p. 1-17.
- [45] Kung, R. T. V., Itzkan, I., *Absolute oil fluorescence conversion efficiency*, Applied Optics, **1976**, 15 (2): p. 409-415.

- [46] Burlamacchi, P., Cecchi, G., Mazzinghi, P., Pantani, L., *Performance evaluation of UV sources for lidar fluorensing of oil films*, Applied Optics, **1983**, 22 (1): p. 48-53.
- [47] Thyen, R., Höpfner, K., Kläke, N., Klages, C. P., *Cleaning of silicon and steel surface using dielectric barrier discharges*, Plasmas and Polymers, **2000**, 5 (2): p. 91-102.
- [48] Hidrovo, C. H., Hart, P. D., *Emission reabsorption laser induced fluorescence (ERLIF) film thickness measurement*, Measurement Science and Technology, **2001**, 12 467-477.
- [49] Stasiuk, L. D., Snowdon, L. R., *Fluorescence micro-spectrometry of synthetic and natural hydrocarbon fluid inclusions: Crude oil chemistry, density and application to petroleum migration*, Applied Geochemistry, **1997**, 12 (3): p. 229-&.
- [50] Nelson-Smith, A., *Oil pollution and marine ecology*, **1972**, London: Elek Science Ltd.
- [51] Wenck, H., Schnieder, C., *Chemisch-physikalische Daten von Otto- und Dieselmotoren*, **1993**, Hamburg: Deutsche wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.
- [52] Peter, K., Vollhardt, C., Schore, N. E., *Organische Chemie*, **2005**, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
- [53] Beyer, H., Walter, W., *Lehrbuch der organischen Chemie*, **2004**, Stuttgart: Hirzel Verlag.
- [54] Thruston Jr., A. D., Knight, R. W., *Characterisation of crude and residual-type oils by fluorescence spectroscopy*, Environmental Science & Technology, **1971**, 5 (1): p. 64-69.
- [55] Mayer, A., Neuenhofer, S., *Lumineszenzmarker - mehr als nur eine Alternative zu Radioisotopen?*, Angewandte Chemie, **1994**, 106 1097-1126.
- [56] Campbell, A. K., *Chemiluminescence*, **1998**, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
- [57] Zomer, G., Stavenuiter, J. F. C., *Chemiluminogenic Labels, old and new*, Analytica Chimica Acta, **1989**, 227 (1): p. 11-19.
- [58] Jürgens, M., Popp, J., *Leuchtende Nachtkristalle für die medizinische Diagnostik*, Photonik, **2007**, 2 62-65.
- [59] Smith, L. M., Sanders, J. Z., Kaiser, R. J., Hughes, P., Dodd, C., Connell, C. R., Heiner, C., Kent, S. B. H., Hood, L. E., *Fluorescence detection in automated DNA-Sequence analysis*, Nature, **1986**, 321 (6071): p. 674-679.
- [60] Kooy, D., Kuypers, H. G. J. M., *Fluorescent retrograde double labelling: axonal branching in the ascending raphe and nigral projections*, Science, **1979**, 204 873-875.
- [61] Kraus, L., Koch, A., Hoffstetter-Kuhn, S., *Dünnschichtchromatographie*, **1996**, Berlin: Springer-Verlag.
- [62] Ettre, S., Hinshaw, J. V., Rohrschneider, L., *Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie*, **1996**, Heidelberg: Hüthig-Verlag.
- [63] Kägler, S. H., Schindhauer, H., *Neue Mineralölanalytik*, in *Chromatographie*. **2007**, Urban-Verlag: Hamburg.
- [64] Eisenhüttenleute, V. D., *Stahlfibel*, **1999**, Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH.
- [65] Herman, J. C., Leroy, V., *Influence of residual elements on steel processing and mechanical properties*, Metal Working and Steel Processing, **1996** 1-15.
- [66] De Waard, C., Smith, L., Craig, B. D., *Corrosion*, **2003**(Paper No. 03629): p.
- [67] Gnedenkov, S., Sinebryukhov, S. *Composite Polymer Containing Coatings on the Surface of Metals and Alloys*. **2009**: Vsp Bv.
- [68] Asgari, H., Toroghinejad, M. R., Golozar, M. A., *The role of texture and microstructure in optimizing the corrosion behaviour of zinc hot-dip coated steel sheets*, Isij International, **2008**, 48 (5): p. 628-633.
- [69] Schubach, P., Schneider, C., *Beschichten von oberflächenveredeltem Stahl*. **2004**, Stahl-Informationszentrum: Düsseldorf.



- [70] Pistofidis, N., Chaliampalias, D., Vourlias, G., *Study of growth mechanism of zinc hot dip galvanising coatings*, Surface Engineering, **2009**, 25 (8): p. 594-596.
- [71] Tobiyama, Y., Abotani, K., *Hot-Dip Galvanized Steel Sheet with Excellent Surface Quality for Automotive Outer Panels*, JFE Technical Report, **2004**, 4 55-60.
- [72] Simescu, F., Idrissi, H., *Corrosion behaviour in alkaline medium of zinc phosphate coated steel obtained by cathodic electrochemical treatment*, Corrosion Science, **2009**, 51 (4): p. 833-840.
- [73] Pistofidis, N., Vourlias, G., Stergioudis, G., *Effect of chromium on anticorrosive performance of zinc hot dip galvanised coatings*, Corrosion Engineering Science and Technology, **2007**, 42 (1): p. 16-21.
- [74] Hirst, W., Lancaster, J. K., *The influence of oxide and lubricant films on the friction and surface damage on metals*, Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences, **1954**, 223 (1154): p. 324-338.
- [75] Behrens, W. F., Driessen, R. H., *Schmierstoffe*, in *Handbuchreihe Schiffsbetriebstechnik*, Mang, T., Editor. **1965**, Gesellschaft der Freunde und Förderer der Schiffsingenieurschule Flensburg e.V.: Flensburg.
- [76] Fleischer, G., *Probleme und Kriterien der Mischreibung*, Schmiertech., **1982**, 13 (12): p. 356-360.
- [77] Rodermund, H., *Die Aufgaben des Öls in der Maschine*, Min-Öl-Tech., **1968**, 13 (10): p. 1-15.
- [78] Möller, U. W., Nassar, J., *Schmierstoffe im Betrieb*, **2002**, Berlin: Springer Verlag.
- [79] Willermet, P. A., *Some engine oil additives and their effects on antiwear film formation*, Tribology Letters, **1998**, 5 (1): p. 41-47.
- [80] Mang, T., *Base Oils*, in *Lubricants and Lubrication*, Mang, T., Editor. **2007**, Wiley-VCH: Weinheim.
- [81] Ahmad, L. A., Eissa, E. A., Taman, A. R., *Stability of crude oil - Effect of defined sulfur compounds*, Erdöl & Kohle Erdgas Petrochemie, **1991**, 44 (4): p. 151-154.
- [82] Bartl, P., Eckert, J., Hormann, B., *Bestimmung von Elementen in Mineralölprodukten mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)*, Tribologie und Schmierungstechnik, **2004**, 51 (6): p. 33-36.
- [83] Braun, J., *Additives*, in *Lubricants and Lubrication*, Mang, T., Editor. **2007**, Wiley-VCH: Weinheim.
- [84] Bartz, W. J., *Additive für Schmierstoffe*, **1994**, Renningen-Malsheim: Expert-Verlag.
- [85] Bolland, J. L., Gee, G., *Kinetics studies in the chemistry of rubber and related materials*  
3. *Thermochemistry mechanisms of olefin oxidation*, Transactions of the Faraday Society, **1946**, 42 (3-4): p. 244-252.
- [86] Page, C. L., Treadaway, K. W. J., *Aspects of the Electrochemistry of steel in concrete*, Nature, **1982**, 297 (5862): p. 109-115.
- [87] Ford, J. F., *Lubrication oil additives - a chemist's eye view*, J. Inst. Petrol., **1968**, 54 198.
- [88] Didziulis, S. V., Fleischauer, P. D., *Chemistry of the Extreme-Pressure lubricant additive lead naphthenate on steel surface*, Langmuir, **1991**, 7 (12): p. 2981-2990.
- [89] Petsch, N., *Beölung von Feinblech in Band und Tafel*, 127, M., Editor, Stahlinformationszentrum: Düsseldorf.
- [90] Kortüm, G., *Kalorimetrie, Photometrie und Spektrometrie*, **1962**, Berlin: Springer-Verlag.
- [91] Bandermann, F. B., *Auswertung von Messdaten*, in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Bartholomé, E., Editor. **1980**, Verlag Chemie: Weinheim.
- [92] Funk, W., Dammann, V., Vonderheid, C., Oehlmann, G., *Statistische Methoden in der Wasseranalytik*, **1987**, Weinheim: Wiley-VCH.

- [93] Skiera, B., Genster, S., *Berechnungen von Nutzenfunktionen und Marktsimulationen mit Hilfe der Conjoint Analyse*, WiSt, **2002**, 5 258-263.
- [94] Weise, K., Wöger, W., *Messunsicherheit und Messdatenauswertung*, **1999**, Weinheim: Wiley-VCH.
- [95] Ebel, S., Lorz, M., Weyandt-Spangenberg, M., *Optimierte Kalibration*, Fresenius Z Anal Chem, **1989**, 335 396-965.
- [96] *DIN 32645*, **2008**, Berlin: Beuth.
- [97] Zorn, M. E., Gibbons, R. D., Sonzogni, W. C., *Weighted least squares approach to calculating limits of detection and quantification by modeling variability as a function of concentration*, Analytical Chemistry, **1997**, 69 (15): p. 3069-3075.
- [98] Kaus, R., *Detection limitis and quantification limits in the view of international hamonization and the consequences for analytical laboratories*, Accred Qual Assur, **1998**, 3 150-154.
- [99] Luthardt, M., Than, R., Heckendorff, H., *Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze analytischer Verfahren*, Fresenius Z Anal Chem, **1987**, 326 331-339.
- [100] Meyer, D., Schulz, W. D., Sommer, J., *Einfluss von Oberflächenverunreinigung auf Phosphatierung und Lackierung*, Metalloberfläche, **1995**, 49 (12): p. 920-925.
- [101] Grimme, R., Ernst, C., Vohrer, U., Leupolt, B., *Schmutz analysieren - Schäden vermeiden*, Reinigen und Vorbehandeln, **2005**, 59 (12): p. 35-38.
- [102] Neitzel, V., *Bestimmungsgrenze ist nicht gleich Bestimmungsgrenze*, Chemie in Labor und Biotechnik, **2003**, 54 (7): p. 248-251.
- [103] King, B., *Meeting the measurement uncertainty and traceability requirements of ISO/IEC standard 17025 in chemical analysis*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **2001**, 371 (6): p. 714-720.
- [104] Kunzmann, H., Kessel, W., *GUM-konforme Auswertung von Messungen*, Technisches Messen, **2001**, 68 (1): p. 3-4.
- [105] Cox, M., Harris, P. *The GUM and its planned supplemental guides*. **2003**: Springer-Verlag.
- [106] Kessel, W. *Measurement uncertainty according to ISO/BIPM-GUM*. **2002**: Elsevier Science Bv.
- [107] Kessel, W., *Der ISO/BIPM-Leitfaden zur Ermittlung der Messunsicherheit*, Technisches Messen, **2001**, 68 (1): p. 5-13.
- [108] *Instruction Manual RF-5301 PC Series Spectrofluorometer*, **1995**: Shimadzu Corporation.
- [109] Helbo, B., Kristensen, A., Menon, A., *A micro-cavity fluidic dye laser*, Journal of Micromechanics and Microengineering, **2003**, 13 (2): p. 307-311.
- [110] *Specifications for Nichia Chip typ UV LED*: Nichia Corporation.
- [111] Davis, C. C., *Lasers and Electro-Optics*, **1996**, Cambridge: Cambridge University Press.
- [112] Smith, F. G., King, T. A., Wilkins, D., *Optics and Photonics*, **2007**, Chichester: John Wiley & Sons.
- [113] Whatmore, R. W., Osbond, P. C., Shorrocks, N. M., *Ferroelectric materials for thermal IR detectors*, Ferroelectrics, **1987**, 76 (3-4): p. 351-367.
- [114] Schmidt, W., *Optische Spektroskopie*, **2000**, Weinheim: Wiley-VCH.
- [115] Volk, R., *Rauheitsmessungen Theorie und Praxis*, **2005**, Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- [116] *Betriebsanleitung Satorius CP/GEM*, **2008**, Göttingen: Satorius AG.
- [117] Kirsanov, E. A., Remizov, S. V., *Application of the Casson model to thixotropic waxy crude oil*, Rheologica Acta, **1999**, 38 (2): p. 172-176.
- [118] Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **2005**, Stuttgart: Thieme-Verlag.

- [119] Rivolta M.T.X. 60 Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH), REACH.
- [120] Simpson, A. T., Groves, J. A., Unwin, J., Piney, M., *Mineral oil metal working fluids (MWFs) - development of practical criteria for mist sampling*, Annals of Occupational Hygiene, **2000**, 44 (3): p. 165-172.
- [121] Visser, H., *Teledetection of the thickness of oil films on polluted water based on the oil fluorescence properties*, Applied Optics, **1979**, 18 (11): p. 1746-1749.
- [122] Eaton, D. F., *Reference materials for fluorescence measurement*, Pure and Applied Chemistry, **1988**, 60 (7): p. 1107-1114.
- [123] Axelrod, D., Burghardt, T. P., Thompson, N. L., *Total internal reflection fluorescence*, Annual Review of Biophysics and Bioengineering, **1984**, 13 247-268.
- [124] Simao, J., Lee, H. G., Aspinwall, D. K., Dewes, R. C., Aspinwall, E. M., *Workpiece surface modification using electrical discharge machining*, International Journal of Machine Tools & Manufacture, **2003**, 43 (2): p. 121-128.
- [125] Paesold, D., *Texturiervverfahren bei der Herstellung kaltgewalzter Stahlbänder*, Mat.-wiss. u. Werkstofftech., **2006**, 37 (1): p. 619-622.
- [126] Heitbaum, J. *New trends in the chemical pretreatment of metal surfaces*. **2002**: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [127] El-Damaa, G., Völker, M., *Die Kontrolle von Restverschmutzung auf gereinigten Metalloberflächen mit IR-Kameras*, Galvanotechnik, **2007**, 6 1360-1367.
- [128] Miller, J. N., *Basic statistical methods for analytical chemistry*  
2. *Calibration and Regression methods - A Review*, Analyst, **1991**, 116 (1): p. 3-14.
- [129] Liang, Y., Grover, C. P., *Modified white-light Mach-Zehnder interferometer for direct group-delay measurements*, Applied Optics, **1998**, 37 (19): p. 4105-4111.
- [130] Moe, A. E., Marx, S., Banani, N., Liu, M., Marquardt, B., Wilson, D. M., *Improvements in LED-based fluorescence analysis systems*, Sensors and Actuators B-Chemical, **2005**, 111 230-241.
- [131] Bogaert, L., Meuret, Y., Van Giel, B., Murat, H., De Smet, H., Thienpont, H., *Comparison of the light output of LCOS projection architectures using LEDs*, Displays, **2008**, 29 (1): p. 1-9.
- [132] van Sark, W., Barnham, K. W. J., Slooff, L. H., Chatten, A. J., Buchtemann, A., Meyer, A., McCormack, S. J., Koole, R., Farrell, D. J., Bose, R., Bende, E. E., Burgers, A. R., Budel, T., Quilitz, J., Kennedy, M., Meyer, T., Donega, C. D. M., Meijerink, A., Vanmaekelbergh, D., *Luminescent Solar Concentrators - A review of recent results*, Optics Express, **2008**, 16 (26): p. 21773-21792.
- [133] Stahl, W., Zastrow, A., *Fluoreszenzkollektoren*, Physik in unserer Zeit, **1985**, 16 (6): p. 167-179.
- [134] Duroux, M., Gurevich, L., Neves-Petersen, M. T., Skovsen, E., Duroux, L., Borrebaeck, C. A. K., Wingren, C., Petersen, S. B., *Using light to bioactivate surfaces: A new way of creating oriented, active immunobiosensors (vol 254, pg 1126, 2007)*, Applied Surface Science, **2008**, 255 (5): p. 3470-3470.
- [135] Wang, Y. H., Liu, Y. L., Maye, P., Rowe, D. W., *Examination of mineralized nodule formation in living osteoblastic cultures using fluorescent dyes*, Biotechnology Progress, **2006**, 22 (6): p. 1697-1701.
- [136] Parkson, L. G., Weber, G., Weber, C., *Pressure Dependence of 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatriene Fluorescence in Single-Component Phosphatidylcholine Liposomes*, Biochemistry, **1983**, 22 5544-5550.
- [137] Guo, T. Y., Tang, D. L., Zhu, J. W., Song, M. D., Zhang, B. H., *RAFT miniemulsion polymerization of MMA with cumyl dithiobenzoate as chain transfer agent*, Chinese Chemical Letters, **2006**, 17 (9): p. 1247-1250.
- [138] Kaltenböck, K., *Chromatographie für Einsteiger*, **2008**, Weinheim: Wiley-VCH.

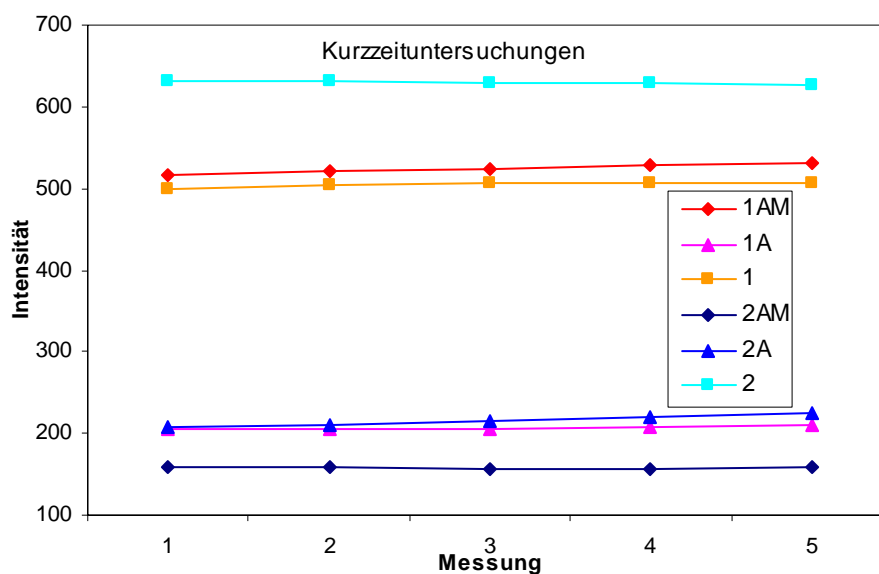
- [139] Dytkiewitz, E., Morlock, G. E., *Analytical Strategy for Rapid Identification and Quantification of Lubricant Additives in Mineral Oil by High-Performance Thin-Layer Chromatography with UV Absorption and Fluorescence Detection Combined with Mass Spectrometry and Infrared Spectroscopy*, Journal of Aoac International, **2008**, 91 (5): p. 1237-1243.
- [140] Kumke, M. U., Löhmansröben, H.-G., Roch, T., *Flourescence Spectroscopy of Polynuclear Aromatic Compounds in Environmental Monitoring*, Journal of Fluorescence, **1995**, 5 (2): p. 139-153.
- [141] Hengstermann, T., Reuter, R., *Optical spectra of fluorescent pollutants in apuatic environments*. Vol. 1: oils, **1992**, Oldenburg: Universität Oldenburg.
- [142] Measures, R. M., Garlick, J., Houston, W. R., Stephenson, D. G., *Laser induced spectral signatures of relevance to environmental sensing*, Canadian Journal of Remote Sensing, **1975**, 1 (2): p. 95-102.

## 6. Anhang

### 6.1. Reproduzierbarkeitstest von Küvettenmessungen bei flüssigen Ölen

Die Reproduzierbarkeit der Messungen der unterschiedlichen Ölen wurde untersucht. Um Informationen über die Kurzzeitreproduzierbarkeit zu erhalten, wurden direkt hintereinander fünf Ölspektren aufgenommen. Für die Langzeitreproduzierbarkeit wurde die Spektrenstabilität über 24 h beobachtet. Während den Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit befand sich die Küvette mit dem Öl die ganze Zeit im Probenraum des Fluorometers. Zwischen den Messungen wurde eine Klappe zwischen den Strahlengang und der Probe geschoben, damit das Öl nicht der hochenergetischen Strahlung ausgesetzt war. Das Intensitätsmaximum von Industrieöl 1AM liegt bei 432 nm. Das Intensitätsmaximum der Industrieöle 1A, 1 und 2A liegt bei 440 nm. Das Industrieöl 2 hat ein Intensitätsmaximum bei einer Wellenlänge von 379 nm. Die Abweichung zwischen den einzelnen Messungen wurde jeweils am Intensitätsmaximum betrachtet.

Die relative maximale Abweichung stellt den Quotienten aus der maximalen Abweichung und dem Mittelwert dar. Die Intensitätsänderungen der Kurzzeituntersuchungen sind in Abbildung 98 und die der Langzeituntersuchungen sind in Abbildung 99 zusammengefasst. In Tabelle 34 sind die Abweichungen zusammengefasst.



**Abbildung 98:** Kurzzeituntersuchungen.

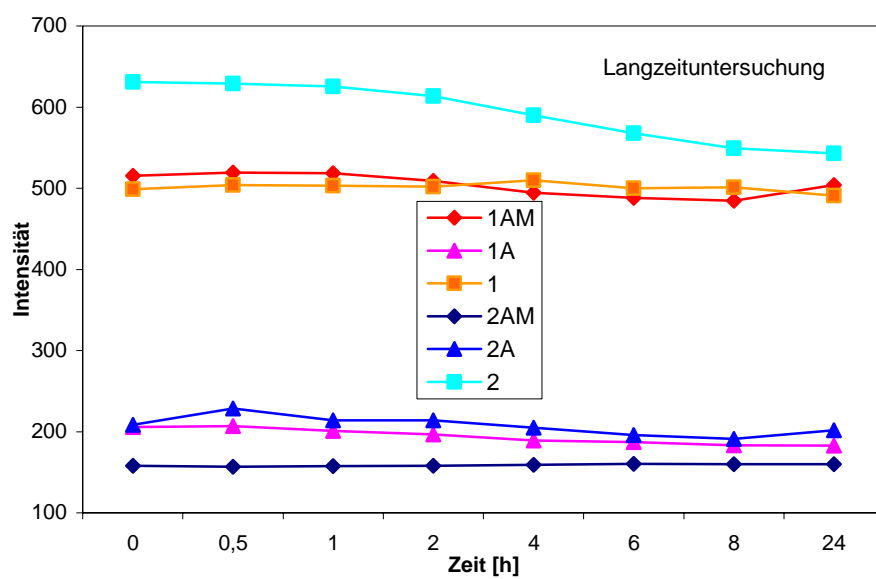


Abbildung 99: Langzeituntersuchungen.

**Tabelle 34:** Reproduzierbarkeitsuntersuchungen Industrieöl 1AM.

	Kurzzeituntersuchung	Langzeituntersuchung	Öl
Mittlere Intensität	524,08	504,22	1AM
Standardabweichung	5,99	13,68	
Rel. Standardabweichung	1,14 %	2,71 %	
Max. Abweichung	15,43	34,58	
Rel. max. Abweichung	2,94 %	6,86 %	
Mittlere maximale Intensität	207,26	194,05	1A
Standardabweichung	2,77	9,87	
Rel. Standardabweichung	1,34 %	5,09 %	
Max. Abweichung	6,41	24,39	
Rel. max. Abweichung	3,09 %	12,57 %	
Mittlere maximale Intensität	504,68	501,23	1
Standardabweichung	3,33	5,27	
Rel. Standardabweichung	0,66 %	1,05 %	
Max. Abweichung	7,98	18,73	
Rel. max. Abweichung	1,58	3,74 %	
Mittlere maximale Intensität	157,63	158,74	2AM
Standardabweichung	0,29	1,30	
Rel. Standardabweichung	0,17 %	0,82 %	
Max. Abweichung	0,65	3,33	
Rel. max. Abweichung	0,41 %	2,10 %	
Mittlere maximale Intensität	215,65	207,37	2A
Standardabweichung	6,56	11,84	
Rel. Standardabweichung	3,04 %	5,71 %	
Max. Abweichung	16,23	37,45	
Rel. max. Abweichung	7,53 %	18,06 %	
Mittlere maximale Intensität	629,17	593,65	2
Standardabweichung	1,87	36,45	
Rel. Standardabweichung	0,23 %	6,14 %	
Max. Abweichung	4,84	88,29	
Rel. max. Abweichung	0,71 %	14,87 %	

Bei markierten Ölen liegt die relative Standardabweichung der Kurzzeituntersuchung zwischen 0,2 % (2AM) und 1,1 % (1AM). Die der Langzeituntersuchung zwischen 0,8 % (2AM) und 2,7 % (1AM). Die relative Standardabweichung der Grundöle liegt in einem ähnlichen Bereich. Die relative Standardabweichung der Kurzzeituntersuchung der Grundöle liegt zwischen 0,2 % (2) und 0,7 % (1). Bei der Langzeituntersuchung liegt sie zwischen 1,1 % (1) und 6,1 % (2), was etwas größer als bei den markierten Ölen ist. Die relative Standardabweichung bei den nicht markierten additivierten Ölen ist größer. Sie liegt bei der Kurzzeituntersuchung zwischen 1,3 % (1A) und 3,0 % (2A). Bei der Langzeituntersuchung ergab sich eine relative Standardabweichung zwischen 5,1 % (1A) und 5,7 % (2A).

Anhand von Tabelle 34 ist zu erkennen, dass Öle die eine geringe Fluoreszenz zeigen eine schlechtere Reproduzierbarkeit aufweisen als Öle die eine hohe Fluoreszenz zeigen. Die aufgetretenen Abweichungen können möglicherweise durch das Fluorometer zustande kommen, wie z.B. durch Schwankungen der Xenon-Lampe oder Ungenauigkeiten beim Verstellen der Spiegel.



## 6.2. Reflexionsmessungen

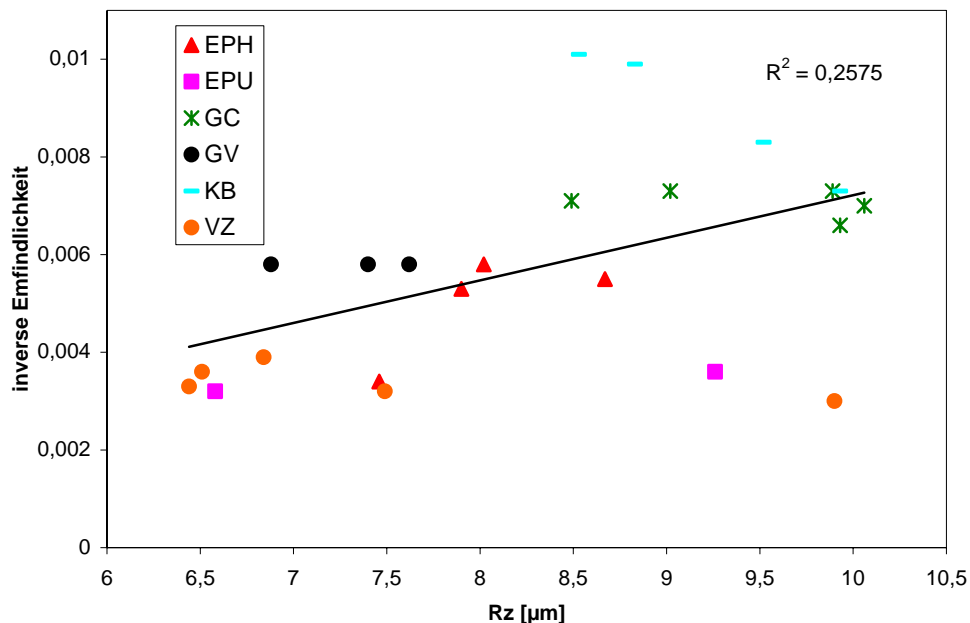
**Tabelle 35:** Reflexionen der Stahloberflächen bei 432 nm.

<b>Stahlblech</b>	<b>Reflexion [ %]</b>
KB 031	9,99
KB 033	11,32
KB 040	18,66
KB 050	17,96
VZ 073	28,46
VZ 078	25,94
VZ 079	30,86
VZ 110	20,87
VZ 126	28,5
EPU 009	31,56
EPU 020	40,38
EPH 030	36,98
EPH 038	28,06
EPH 041	27,49
EPH 042	26,16
GC 030	21,13
GC 035	19,51
GC 039	19,44
GC 045	24,05
GC 049	25,14
GV 002	27,02
GV 012	27,54
GV 013	28,08

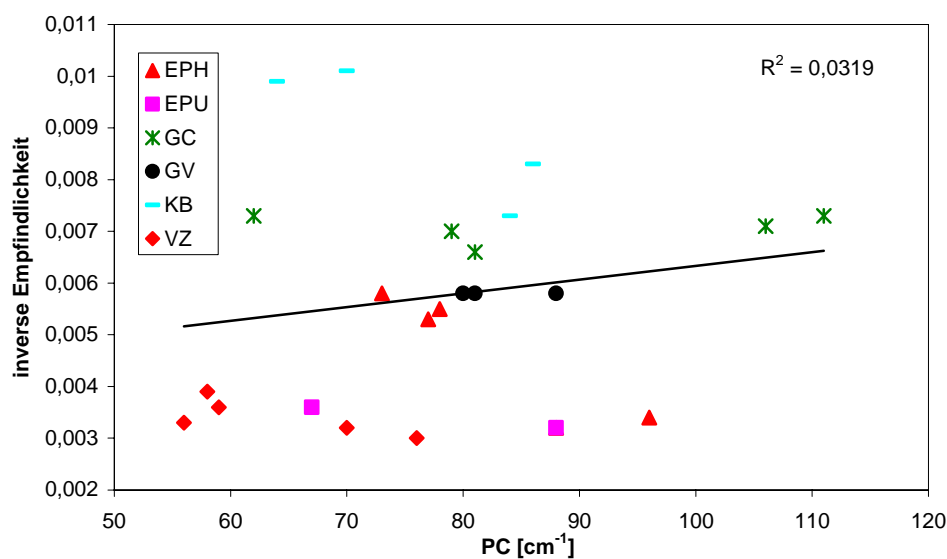
## 6.3. Rauheitsmessungen

**Tabelle 36:** *Ergebnisse der Rauheitsmessungen.*

<b>Stahlblech</b>	<b>Ra [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>Rz [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>PC [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>
KB 031	1,516	8,53	70
KB 033	1,500	8,83	64
KB 040	1,690	9,52	86
KB 050	1,800	9,93	84
VZ 073	1,141	6,51	59
VZ 078	1,139	6,44	56
VZ 079	1,186	6,84	58
VZ 110	1,228	7,49	70
VZ 126	2,000	9,90	76
EPU 009	0,95	6,58	88
EPU 020	1,493	9,26	67
EPH 030	1,198	7,46	96
EPH 038	1,489	7,90	77
EPH 041	1,601	8,67	78
EPH 042	1,541	8,02	73
GC 030	1,182	8,49	106
GC 035	1,249	9,02	111
GC 039	1,336	10,6	79
GC 045	1,423	9,89	62
GC 049	1,443	9,93	81
GV 002	1,132	7,40	80
GV 012	1,191	7,62	81
GV 013	1,063	6,88	88



**Abbildung 100:** Auftragung inverse Empfindlichkeit gegen Rz.



**Abbildung 101:** Auftragung inverse Empfindlichkeit gegen PC.

#### 6.4. Vergleich von zwei markierten Ölen

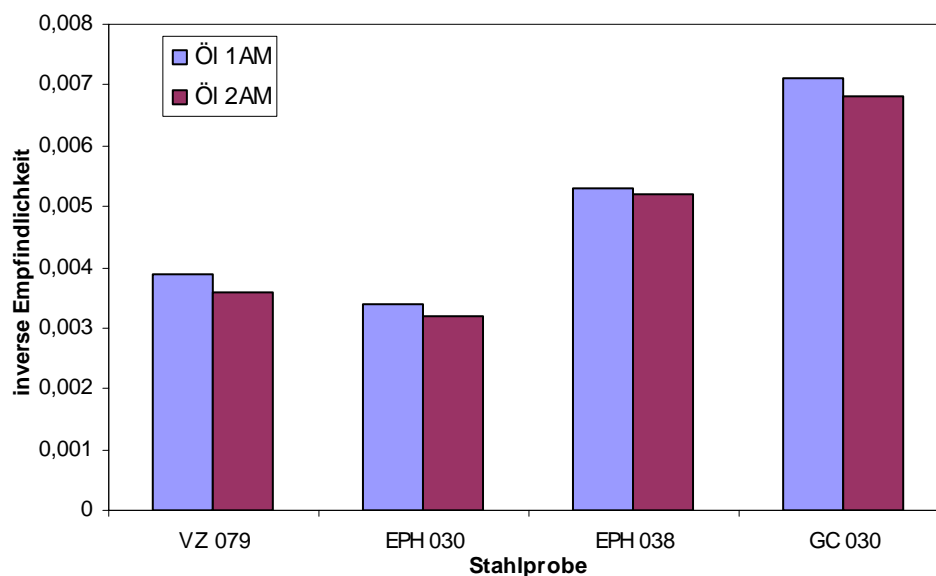
Durch die unterschiedliche Konzentration an Fluoreszenzmarker zeigen die Industrieöle 1AM und 2AM unterschiedliche Intensitäten bei Messungen in der Küvette. Um herauszufinden wie groß die Auswirkung der unterschiedlichen Markerkonzentration auf die Kalibration ist wurden vom Industrieöl 2AM Fünffachkalibrationen auf den Stahlblechen VZ 079, EPH 030, EPH 038 und GC 030 erstellt. Die mittleren Kalibrationen auf den Blechoberflächen der

Industrieöl 1AM und 2AM konnten anschließend miteinander verglichen werden. In Tabelle 37 sind die Regressionskoeffizienten, die Verfahrensstandardabweichung und die Bestimmtheitsmaße bei Kalibration mit dem Industrieöl 2AM gezeigt. Zum Vergleich der beiden Kalibrationen wurde die inverse Empfindlichkeit (Geradensteigung) der Stahlblech miteinander verglichen (siehe Abbildung 102). Da die Fluoreszenzintensität bei den Messungen auf den Blechen geringer ist als bei Messungen in der Küvette, wurden die Kalibrationen von beiden Schmierstoffen bei spektralen Spaltbreiten von 1,5 nm und der Empfindlichkeit „high“ durchgeführt.

**Tabelle 37:** Regressionskoeffizienten, Verfahrensstandardabweichung und Bestimmtheitsmaß bei Kalibration mit dem Industrieöl 2AM.

Stahlblech	Steigung	y-Achsenabschnitt	Verfahrensstandardabweichung	Bestimmtheitsmaß
VZ 079	0,0036	-0,0848	0,11 g/m <sup>2</sup>	0,984
EPH 030	0,0032	-0,0341	0,10 g/m <sup>2</sup>	0,988
EPH 038	0,0052	0,0667	0,11 g/m <sup>2</sup>	0,985
GC 030	0,0068	0,0913	0,10 g/m <sup>2</sup>	0,987

Auch bei Kalibration mit dem Industrieöl 2AM ergibt sich wie erwartet eine Verfahrensstandardabweichung, die im Bereich der technischen Spezifikation liegt.



**Abbildung 102:** Vergleich Kalibration Industrieöl 1AM und 2AM.

Abbildung 102 zeigt, dass sich durch die verschiedene Konzentration an Fluoreszenzmarker, wie erwartet unterschiedliche Empfindlichkeiten ergeben. Wie groß die Unterschiede in der Empfindlichkeit sind hängt vom Konzentrationsunterschied des Markers ab.

Die Markerkonzentration ist in Industrieöl 2AM höher als in Industrieöl 1AM, was durch die höhere Fluoreszenzintensität des Industrieöls 2AM gegenüber dem Industrieöl 1AM bei der Küvettenmessung gezeigt wurde. Daher ist die Empfindlichkeit der Messung beim Industrieöl 2AM höher als beim Industrieöl 1AM. Da dieses bei allen untersuchten Stahlproben bestätigt werden konnte, ist dieses ein weiteres Indiz, dass die Kalibration von den chemischen und physikalischen Oberflächeneigenschaften der Bleche abhängt.

#### 6.5.Reproduzierbarkeitstest von Küvettenmessungen beim Trockenschmierstoff

Die Reproduzierbarkeit der Messungen in der Küvette wurden bei den optimalen Parametern durchgeführt. Wie auch bei den vorherigen Messungen wurden zur Untersuchung der Kurzzeitreproduzierbarkeit fünf Emissionsspektren hintereinander aufgenommen. Zur Ermittlung der Langzeitreproduzierbarkeit wurden Messungen über 24 h durchgeführt, wobei sich die Küvette während dieser Zeit in der Halterung im Probenraum befand. Um das Öl vor der energiereichen Strahlung zu schützen, wurde der Shutter des Fluorometers im Zeitraum zwischen den Messungen in den Strahlengang geschoben. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse.

**Tabelle 38:** *Reproduzierbarkeitsuntersuchungen Industrieöl 3A.*

	Kurzzeituntersuchung	Langzeituntersuchung
Mittlere maximale Intensität	777,65	742,11
Standardabweichung	3,89	24,78
Rel. Standardabweichung	0,50 %	3,34 %
Max. Abweichung	9,42	76,66
Rel. max. Abweichung	1,21 %	10,33 %

Die relativen Standardabweichungen und die relativen maximalen Abweichungen liegen in einem ähnlichen Bereich wie die der untersuchten flüssigen Öle. Bei den nicht markierten, additvierten, flüssigen Ölen lag die relative Standardabweichung der zwischen 1,3 % (1A) und 3,0 % (2A), die der Languntersuchungen zwischen 5,1 % (1A) und 5,7 % (2A). Daher können die aufgetretenen Abweichungen bei diesem Öl möglicherweise auch durch das

Fluorometer zustande kommen wie z.B. durch Schwankungen der Xenon-Lampe oder Ungenauigkeit beim Verstellen der Spiegel.

## 6.6. Abkürzungsverzeichnis

EDT	-	Electrical Discharge Texturing
EPH	-	elektrolytisch verzinkt und phosphatiert
EPU	-	elektrolytisch verzinkt
GC	-	Granocoated
GV	-	Gelvenealt
KB	-	Kaltband
Pretex	-	Precision Texturing
VZ	-	feuerverzinkt

## 6.7. Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: <i>BEÖLUNG UND PROZESSANALYTISCHE KONTROLLE</i> [2] .	5
ABBILDUNG 2: <i>JABLONSKI-DIAGRAMM</i> [15].	8
ABBILDUNG 3: <i>FRANCK-CONDON PRINZIP</i> [23].	11
ABBILDUNG 4: <i>SCHEMATISCHER AUFBAU EINES MODERNEN SPEKTROFLUOROMETERS NACH</i> [26].	12
ABBILDUNG 5: <i>GRAPHISCHE ERMITTLUNG DES <math>R_F</math>-WERTES AUS EINEN DÜNNESCHICHT-CHROMATOGRAMM</i> [61].	22
ABBILDUNG 6: <i>REAKTIONEN BEIM FRISCHEPROZESS</i> [64].	23
ABBILDUNG 7: <i>MECHANISMUS DER OXIDATION VON ÖL</i> [84].	30
ABBILDUNG 8: <i>REAKTION VON PRIMÄREN ANTIOXIDANTIEN</i> [84].	31
ABBILDUNG 9: <i>REAKTION VON SEKUNDÄREN ANTIOXIDANTIEN</i> [84].	31
ABBILDUNG 10: <i>SPRÜHNebel bei der BEÖLUNG im STAHLWERK</i> [89].	33
ABBILDUNG 11: <i>KALIBRIERGERADE MIT KONFIDENZBAND.</i>	39
ABBILDUNG 12: <i>STRAHLENGANG IM LABORSPEKTROMETER</i> [108].	45
ABBILDUNG 13: <i>FESTSTOFFPROBENHALTER MIT STAHLBLECH.</i>	46
ABBILDUNG 14: <i>RAMAN-PEAK VON DESTILLIERTEN WASSER.</i>	47
ABBILDUNG 15: <i>RAUSCHEN DES FLUOROMETERS.</i>	48
ABBILDUNG 16: <i>LAMPENSPEKTRUM ZUR ÜBERPRÜFUNG DER WELLENLÄNGENGENAUIGKEIT DES EMISSIONSMONOCROMATORS.</i>	49
ABBILDUNG 17: <i>EMISSIONSSPEKTRUM VON WASSER BEI EINER ANREGUNG VON 436 NM.</i>	50
ABBILDUNG 18: <i>SPEKTRUM VON RHODAMIN 6G.</i>	51
ABBILDUNG 19: <i>PROTOTYP DES PROZESSFLUOROMETER PROTOTYPS MIT LED.</i>	52
ABBILDUNG 20: <i>STRAHLENGANG DES PROZESSFLUOROMETER PROTOTYPS MIT LED.</i>	52
ABBILDUNG 21: <i>SPEKTRALCHARAKTERISTIK DER VERWENDETEN LEUCHTDIODE</i> [110].	53
ABBILDUNG 22: <i>SPEKTRALCHARAKTERISTIK DES FILTERS BP 436.</i>	54
ABBILDUNG 23: <i>ATR-SPEKTREN DER INDUSTRIEÖLE 1AM BIS 1.</i>	59
ABBILDUNG 24: <i>ATR-SPEKTREN DER INDUSTRIEÖLE 2AM BIS 2 SOWIE DES INDUSTRIEÖLS 3.</i>	60
ABBILDUNG 25: <i>ATR- SPEKTREN DER INDUSTRIEÖLE 4 UND 4A.</i>	60
ABBILDUNG 26: <i>LEUCHTEREIGNIS DER ÖLFLUORESZENZ AM BEISPIEL EINES MIT MARKER VERSETZTEN ÖLS. DIE ANREGUNG ERFOLGTE MIT EINER LEUCHTDIODE DER WELLENLÄNGE VON 365 NM.</i>	63
ABBILDUNG 27: <i>BESTIMMUNG DER OPTIMALEN GERÄTEPARAMETER DURCH MESSUNG BEI VERSCHIEDENEN SPEKTRALEN SPALTBREITEN UND VERSCHIEDENEN EMPFINDLICHKEITEN BEIM INDUSTRIEÖL 1AM BEI EINER ANREGUNG VON 395 NM.</i>	64
ABBILDUNG 28: <i>EMISSIONSSPEKTREN VOM INDUSTRIEÖL 1AM BEI UNTERSCHIEDLICHEN ANREGUNGSWELLENLÄNGEN. DIE OPTIMALE ANREGUNGSWELLENLÄNGE LIEGT BEI 395 NM.</i>	65
ABBILDUNG 29: <i>EMISSIONSSPEKTREN VOM INDUSTRIEÖL 1A BEI UNTERSCHIEDLICHEN ANREGUNGSWELLENLÄNGEN. DIE OPTIMALE ANREGUNGSWELLENLÄNGE LIEGT BEI 385 NM.</i>	65
ABBILDUNG 30: <i>EMISSIONSSPEKTREN VOM INDUSTRIEÖL 1 BEI UNTERSCHIEDLICHEN ANREGUNGSWELLENLÄNGEN. DIE OPTIMALE ANREGUNGSWELLENLÄNGE LIEGT BEI 395 NM.</i>	66
ABBILDUNG 31: <i>EMISSIONSSPEKTREN VOM INDUSTRIEÖL 2A BEI UNTERSCHIEDLICHEN ANREGUNGSWELLENLÄNGEN. DIE OPTIMALE ANREGUNGSWELLENLÄNGE LIEGT BEI 385 NM.</i>	66
ABBILDUNG 32: <i>EMISSIONSSPEKTREN VOM INDUSTRIEÖL 2 BEI UNTERSCHIEDLICHEN ANREGUNGSWELLENLÄNGEN. DIE OPTIMALE ANREGUNGSWELLENLÄNGE LIEGT BEI 350 NM.</i>	67
ABBILDUNG 33: <i>FLUORESZENZSPEKTREN DER INDUSTRIEÖLE 4 UND 4A.</i>	68



ABBILDUNG 34: SPEKTREN DER ADDITIVIERTEN INDUSTRIEÖLE BEI EINER ANREGUNG VON 385 NM(SPEKTRALE SPALTBREITE 1,5 NM, EMPFINDLICHKEIT „HIGH“). DER SENKRECHTE STRICH ZEIGT DAS EMISSIONSMAXIMUM DER NICHT MARKIERTEN ÖLE BEI 440 NM. ....	69
ABBILDUNG 35: FLUORESZENZSPEKTREN VERSCHIEDENER NICHT MARKIERTER ADDITIVIERTER ÖLE BEI ANREGUNG BEI 365 NM (ENTSPRECHEND DER WELLENLÄNGE DES LED-PROZESSFLUOROMETERS). ....	70
ABBILDUNG 36: HEIZBLOCK ZUR AUFNAHME VON TEMPERATURABHÄNGIGEN ÖLSPEKTREN IN DER KÜVETTE. ....	71
ABBILDUNG 37: TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER FLUORESZENZINTENSITÄT. ....	72
ABBILDUNG 38: TYPISCHE EINZELKALIBRATION AM BEISPIEL DES STAHLBLECH EPU 020 BEI BELEGUNG MIT DEM INDUSTRIEÖL IAM. ....	74
ABBILDUNG 39: TRANSMISSIONSCHARAKTERISTIK DES FILTER KV-418 UND DAS SPEKTRUM DES INDUSTRIEÖLS IAM AUF DEM STAHLBLECH VZ 079 MIT EINER BELEGUNG VON 2,45 G/M <sup>2</sup> . ..	75
ABBILDUNG 40: FLUORESZENZSPEKTREN EINER ÖLSCHICHT VON 2,45 G/M <sup>2</sup> (INDUSTRIEÖL IAM) AUF DEM STAHLBLECH VZ 079, ANREGUNGSWELLENLÄNGE 395 NM. ....	76
ABBILDUNG 41: FLUORESZENZINTENSITÄT DES INDUSTRIEÖLS IAM AUF DEM STAHLBLECH VZ 079 BEI VERSCHIEDENEN ÖLBELEGUNGEN MIT EINER ANREGUNGSWELLENLÄNGE VON 395 NM. ..	76
ABBILDUNG 42: KALIBRATION VON STAHLBLECH KB 033 BEI BELEGUNG MIT INDUSTRIEÖL IAM: EINZELKALIBRATIONEN (A) UND FÜNFFACHKALIBRATION (B). ....	79
ABBILDUNG 43: KALIBRATION VON STAHLBLECH VZ073 BEI BELEGUNG MIT INDUSTRIEÖL IAM: EINZELKALIBRATIONEN (A) UND FÜNFFACHKALIBRATION (B). ....	80
ABBILDUNG 44: :KALIBRATION VON STAHLBLECH EPU 009 BEI BELEGUNG MIT INDUSTRIEÖL IAM: EINZELKALIBRATIONEN (A) UND FÜNFFACHKALIBRATION (B). ....	81
ABBILDUNG 45: KALIBRATION STAHLBLECH EPH 038 BEI BELEGUNG MIT INDUSTRIEÖL IAM: EINZELKALIBRATIONEN (A) UND FÜNFFACHKALIBRATION (B). ....	82
ABBILDUNG 46: KALIBRATION STAHLBLECH GC 049 BEI BELEGUNG MIT INDUSTRIEÖL IAM: EINZELKALIBRATIONEN (A) UND FÜNFFACHKALIBRATION (B). ....	83
ABBILDUNG 47: KALIBRATION STAHLBLECH GV 013 BEI BELEGUNG MIT INDUSTRIEÖL IAM: EINZELKALIBRATIONEN (A) UND FÜNFFACHKALIBRATION (B). ....	84
ABBILDUNG 48: KALIBRIERGERADEN FÜR DIE STAHLBLECHE VZ 079 UND EPH 038, AUFTRAGUNG VON INDUSTRIEÖL IAM (EINZELKALIBRATIONEN). ....	86
ABBILDUNG 49: FÜNFFACHKALIBRATIONEN DES INDUSTRIEÖLS IAM MIT ALLEN GEMESSEN STAHLBLECHEN FÜR DIE EINZELNEN BLECHTYPEN (KALT BAND (KB), GRANOCOAT (GC), GALVANEALT (GV), ELEKTROLYTISCH VERZINKT UND PHOSPHATIERT (EPH), ELEKTROLYTISCH VERZINKT (EPU), FEUERVERZINKT (VZ)) VON VERSCHIEDENEN CHARGEN UND HERSTELLERN (A,B). ....	87
ABBILDUNG 50: AUFTRAGUNG DER INVERSEN EMPFINDLICHKEIT GEGEN DIE REFLEXION. ....	88
ABBILDUNG 51: AUFTRAGUNG INVERSE EMPFINDLICHKEIT GEGEN RA. ....	89
ABBILDUNG 52: KALIBRATION DER KALT BAND STAHLBLECHE, BELEGUNG MIT INDUSTRIEÖL IAM: FÜNFFACHKALIBRATIONEN MIT VERSCHIEDENEN EINZELBLECHEN UNTERSCHIEDLICHER HERSTELLER (A) UND GLOBALE OBERFLÄCHENSPEZIFISCHE KALIBRATION (B). ....	90
ABBILDUNG 53: KALIBRATION DER FEUERVERZINKTEN STAHLBLECHE, BELEGUNG MIT INDUSTRIEÖL IAM: FÜNFFACHKALIBRATIONEN MIT VERSCHIEDENEN EINZELBLECHEN UNTERSCHIEDLICHER HERSTELLER (A) UND GLOBALE OBERFLÄCHENSPEZIFISCHE KALIBRATION (B). ....	91
ABBILDUNG 54: KALIBRATION DER ELEKTROLYTISCH VERZINKTEN STAHLBLECHE BELEGUNG, MIT INDUSTRIEÖL IAM: FÜNFFACHKALIBRATIONEN MIT VERSCHIEDENEN EINZELBLECHEN UNTERSCHIEDLICHER HERSTELLER (A) UND GLOBALE OBERFLÄCHENSPEZIFISCHE KALIBRATION (B). ....	92
ABBILDUNG 55: KALIBRATION DER ELEKTROLYTISCH VERZINKTEN UND PHOSPHATIERTEN STAHLBLECHE, BELEGUNG MIT INDUSTRIEÖL IAM: FÜNFFACHKALIBRATIONEN MIT	

VERSCHIEDENEN EINZELBLECHEN UNTERSCHIEDLICHER HERSTELLER (A) UND GLOBALE OBERFLÄCHENSPEZIFISCHE KALIBRATION (B). .....	93
ABBILDUNG 56: KALIBRATION DER GRANOCOAT BESCHICHTETEN STAHLBLECHE, BELEGUNG MIT INDUSTRIEÖL IAM: FÜNFFACHKALIBRATIONEN MIT VERSCHIEDEN EINZELBLECHEN UNTERSCHIEDLICHER HERSTELLER (A) UND GLOBALE OBERFLÄCHENSPEZIFISCHE KALIBRATION (B). .....	94
ABBILDUNG 57: KALIBRATION DER GALVANEALTEN STAHLBLECHE BELEGUNG, MIT INDUSTRIEÖL IAM: FÜNFFACHKALIBRATIONEN VERSCHIEDENER EINZELBLECHE (A) UND GLOBALE OBERFLÄCHENSPEZIFISCHE KALIBRATION (B). .....	95
ABBILDUNG 58: GLOBALE OBERFLÄCHENSPEZIFISCHE KALIBRATIONEN DER UNTERSCHIEDLICHEN OBERFLÄCHEN BEI KALIBRATION MIT DEM INDUSTRIEÖL IAM. ....	96
ABBILDUNG 59: MIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN DER ELEKTROLYTISCH VERZINKTEN UND PHOSPHATIEREN (EPH) STAHLBLECHE. ....	98
ABBILDUNG 60: MIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN DER KALT BAND (KB) BLECHE. ....	98
ABBILDUNG 61: MIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN DER GRANOCOAT (GC) BESCHICHTETEN STAHLBLECHE. ....	99
ABBILDUNG 62: GLOBALE NACH HERSTELLERN GETRENNTE KALIBRATIONEN DER KALT BAND STAHLBLECHE BEI KALIBRATION MIT DEM INDUSTRIEÖL IAM. ....	100
ABBILDUNG 63: GLOBALE NACH HERSTELLERN GETRENNTE KALIBRATIONEN DER FEUERVERZINKTEN STAHLBLECHE BEI KALIBRATION MIT DEM INDUSTRIEÖL IAM. ....	101
ABBILDUNG 64: GLOBALE NACH HERSTELLERN GETRENNTE KALIBRATIONEN DER ELEKTROLYTISCH VERZINKTEN STAHLBLECHE BEI KALIBRATION MIT DEM INDUSTRIEÖL IAM. ....	101
ABBILDUNG 65: GLOBALE NACH HERSTELLERN GETRENNTE KALIBRATIONEN DER ELEKTROLYTISCH VERZINKTEN UND PHOSPHATIEREN STAHLBLECHE BEI KALIBRATION MIT DEM INDUSTRIEÖL IAM. ....	102
ABBILDUNG 66: ENDGÜLTIGE HERSTELLERSPEZIFISCHE GLOBALE KALIBRATIONEN, UNTERSCHIEDUNG NACH STAHLTYP UND STAHLHERSTELLER, KALIBRATION MIT DEM INDUSTRIEÖL IAM. AUßER BEI GRANOCOAT (GC) UND GALVANEALTEN (GV) STAHLBLECHEN SIND ALLE KALIBRATIONEN HERSTELLER SPEZIFISCH. ....	102
ABBILDUNG 67: AUFTRAGUNG DER INVERSEN EMPFINDLICHKEIT DER ZINK-REIHE DES STAHLHERSTELLERS B GEGEN DIE RAUHEIT BEI KALIBRATION MIT DEM INDUSTRIEÖL IAM. ....	104
ABBILDUNG 68: LANGZEITUNTERSUCHUNG AUF DEM STAHLBLECH EPH 030 MIT DEM INDUSTRIEÖL IAM. ....	105
ABBILDUNG 69: LANGZEITKALIBRATION AM BEISPIEL DER STAHLBLECH EPH 030 MIT DEM INDUSTRIEÖL IAM. ....	106
ABBILDUNG 70: KALIBRATION AUF DEM STAHLBLECH EPH 038 MIT JEWEILS 9 UNTERSCHIEDLICHEN MESSSTELLEN OHNE MITTELWERTBILDUNG, INDUSTRIEÖL IAM. ....	107
ABBILDUNG 71: EINZELKALIBRATION AUF DEM STAHLBLECH EPH 038, JEDER PUNKT REPRÄSENTIERT DEN MITTELWERT AUS 9 MESSUNGEN VON UNTERSCHIEDLICHEN STELLEN DER OBERFLÄCHE, INDUSTRIEÖL IAM. ....	108
ABBILDUNG 72: KALIBRATION AUF DER STAHLBLECH VZ 080 DES INDUSTRIEÖLS IAM BIS ZU EINER ÖLBELEGUNG VON 6 G/M <sup>2</sup> MIT DEM LED-PROZESSFLUOROMETER. JEDEM PUNKT ENTSpricht DER MITTELWERT AUS 49 EINZELMESSUNGEN VON UNTERSCHIEDLICHEN STELLEN DER BLECHOBERFLÄCHE. ....	111
ABBILDUNG 73: KALIBRATION AUF DER STAHLBLECH VZ 080 MIT DEM INDUSTRIEÖL IAM BIS ZU EINER ÖLBELEGUNG VON 2,5 G/M <sup>2</sup> MIT DEM LED-PROZESSFLUOROMETER. ES WURDE JEWEILS DER MITTELWERT AUS 49 EINZELMESSUNGEN AUFGETRAGEN. ....	112
ABBILDUNG 74: ERGEBNIS DES LOCHRASTERVERSUCHS. DIE INTERVALLE GEGEN DIE WIEDERFINDUNGSRATE BEI SIMULIRTER TRÖPFCHENBILDUNG AN. ....	113
ABBILDUNG 75: VORHERSAGEPLOT DES LOCHRASTERVERSUCHS. ....	113

ABBILDUNG 76: VERGLEICH DER FLUORESZENZINTENSITÄT EINES MARKIERTEN UND EINES NICHT MARKIERTEN ÖLS. ....	114
ABBILDUNG 77: BESTIMMUNG DER OPTIMALEN MESSPARAMETER ZUR BESTIMMUNG DER ÖLSCHICHTDICKE AUF STAHLBLECHEN AM BEISPIEL DES INDUSTRIEÖLS 1A AUF DEM STAHLBLECH VZ 079 BEI EINER ÖLBELEGUNG VON 1,51 G/M <sup>2</sup> UND EINER ANREGUNGSWELLENLÄNGE VON 385 NM. ....	115
ABBILDUNG 78: FÜNFFACHKALIBRATION AUF DEM STAHLBLECH VZ 079 MIT DEM INDUSTRIEÖL 1A. ....	117
ABBILDUNG 79: FÜNFFACHKALIBRATION AUF DEM STAHLBLECH EPH 030 MIT DEM INDUSTRIEÖL 1A. ....	117
ABBILDUNG 80: FÜNFFACHKALIBRATION AUF DEM STAHLBLECH EPH 038 MIT DEM INDUSTRIEÖL 1A. ....	118
ABBILDUNG 81: : FÜNFFACHKALIBRATION AUF DEM STAHLBLECH GC 030 MIT DEM INDUSTRIEÖL 1A. ....	118
ABBILDUNG 82: KONFIDENZBAND ZUR ERMITTLUNG DER BESTIMMUNGSGRENZE AM BEISPIEL DES STAHLBLECHS EPH 030 BEI KALIBRATION MIT DEM INDUSTRIEÖL 1A. ....	120
ABBILDUNG 83: FÜNFFACHKALIBRATION DES INDUSTRIEÖLS 1A AUF DEM STAHLBLECH EPH 038 MIT EINEM LED-PROZESSFLUOROMETER. VON DEN SIGNALWERTEN IST DER DUNKELSTROM BEREITS ABGEZOGEN. ....	122
ABBILDUNG 84: FÜNFFACHKALIBRATIONEN DES INDUSTRIEÖLS 1A AUF DEM STAHLBLECH GC030. VON DEN SIGNALWERTEN IST DER DUNKELSTROM BEREITS ABGEZOGEN. ....	122
ABBILDUNG 85: TRANSMISSIONSCHARAKTERISTIK DES FILTER V-Y47 UND SPEKTRUM DES TROCKENSCHMIERSTOFFES BEI EINER ANREGUNG VON 440 NM. ....	125
ABBILDUNG 86: TEMPERATURABHÄNGIGKEIT INDUSTRIEÖL 3, ANREGUNG 440 NM, SPALT 10 LOW, FILTER V-Y47. ....	126
ABBILDUNG 87: BESTIMMUNG DER OPTIMALEN ANREGUNGSWELLENLÄNGE BEI 80 °C.....	127
ABBILDUNG 88: TEMPERATURABHÄNGIGKEIT INDUSTRIEÖL 3, ANREGUNG 395 NM, SPALT 3 HIGH OHNE FILTER.....	128
ABBILDUNG 89: EMISSIONSSPEKTREN DES INDUSTRIEÖLS 3A AUF DEM STAHLBLECH VZ 079 MIT EINER ÖLBELEGUNG VON 1,60 G/M <sup>2</sup> MIT DEN FILTER V-Y47. ....	129
ABBILDUNG 90: FILTERKURVE V-Y43. ....	130
ABBILDUNG 91: EMISSIONSSPEKTREN DES INDUSTRIEÖLS 3A AUF DEM STAHLBLECH VZ 079 MIT EINER ÖLBELEGUNG VON 1,58 G/M <sup>2</sup> . ....	130
ABBILDUNG 92: FÜNFFACHKALIBRATION DES TROCKENSCHMIERSTOFFES AUF DEM STAHLBLECH VZ 079. ....	131
ABBILDUNG 93: FÜNFFACHKALIBRATION DES TROCKENSCHMIERSTOFFES AUF DEM STAHLBLECH EPH 030. ....	132
ABBILDUNG 94: FÜNFFACHKALIBRATION DES TROCKENSCHMIERSTOFFES AUF DEM STAHLBLECH EPH 038. ....	132
ABBILDUNG 95: FÜNFFACHKALIBRATION DES TROCKENSCHMIERSTOFFES AUF DEM STAHLBLECH GC 030.....	133
ABBILDUNG 96: FÜNFFACHKALIBRATION DES INDUSTRIEÖLS 3A AUF DER STAHLPROBE GC 030 MIT DEM LED-PROZESSFLUOROMETER. ....	135
ABBILDUNG 97: VERÄNDERUNG DER FLUORESZENZINTENSITÄT VON 1,6-DIPHENYL-1,3,5-HEXATRIEN IN PMMA BEI LAGERUNG IM DUNKELN BEI RAUMTEMPERATUR. ....	138
ABBILDUNG 98: KURZZEITUNTERSUCHUNGEN. ....	149
ABBILDUNG 99: LANGZEITUNTERSUCHUNGEN. ....	150
ABBILDUNG 100: AUFTRAGUNG INVERSE EMPFINDLICHKEIT GEGEN RZ. ....	155
ABBILDUNG 101: AUFTRAGUNG INVERSE EMPFINDLICHKEIT GEGEN PC. ....	155
ABBILDUNG 102: VERGLEICH KALIBRATION INDUSTRIEÖL 1AM UND 2AM. ....	156

## 6.8. Tabellenverzeichnis

TABELLE 1: <i>EINTEILUNG DER SCHMIERÖLE [78].</i>	28
TABELLE 2: <i>TYPISCHE SCHMIERSTOFFE [84].</i>	29
TABELLE 3: <i>MESSUNSICHERHEIT DER WAAGE.</i>	44
TABELLE 4: <i>SPEZIFIKATIONEN DES VERWENDETEN LABORSPEKTROMETERS [108].</i>	45
TABELLE 5: <i>EINSTELLUNG FÜR DIE MESSUNG DES RAMAN-PEAKS VON WASSER.</i>	46
TABELLE 6: <i>PARAMETER ZUR ÜBERPRÜFUNG DER WELLENLÄNGENGENAUIGKEIT DES EMISSIONSMONOCROMATOR.</i>	48
TABELLE 7: <i>PARAMETER ZUR ÜBERPRÜFUNG DER WELLENLÄNGENGENAUIGKEIT DES ANREGUNGSMONOCROMATORS.</i>	49
TABELLE 8: <i>PARAMETER ZUR AUFNAHME DES RHODAMIN 6G SPEKTRUMS.</i>	51
TABELLE 9: <i>PARAMETER MIKROSKOP.</i>	56
TABELLE 10: <i>VERWENDETE STAHLBLECHE.</i>	57
TABELLE 11: <i>VERWENDETE ÖLE.</i>	58
TABELLE 12: <i>BRECHUNGSINDICES DER ÖLE.</i>	61
TABELLE 13: <i>DICHTEN DER ÖLE.</i>	62
TABELLE 14: <i>OPTIMALE GERÄTEPARAMETER FÜR MESSUNG DES INDUSTRIEÖLS 1AM.</i>	64
TABELLE 15: <i>EINFLUSS EINER TEMPERATURSTEIGERUNG AUF DIE FLUORESZENZINTENSITÄTEN.</i>	72
TABELLE 16: <i>VERGLEICH VERSCHIEDENER AUSWERTEMETHODEN.</i>	77
TABELLE 17: <i>REGRESSIONSKOEFFIZIENTEN, VERFAHRENSSTANDARDABWEICHUNG UND BESTIMMTHEITSMASSE BEI KALIBRATION MIT DEM INDUSTRIEÖLS 1AM.</i>	85
TABELLE 18: <i>REGRESSIONSKOEFFIZIENTEN, VERFAHRENSSTANDARDABWEICHUNG UND BESTIMMTHEITSMASSE BEI GLOBALEN KALIBRATIONEN NACH STAHLTYP.</i>	96
TABELLE 19: <i>REGRESSIONSKOEFFIZIENTEN, VERFAHRENSSTANDARDABWEICHUNG UND BESTIMMTHEITSMASSE FÜR HERSTELLERSPEZIFISCHE KALIBRATIONEN MIT DEM INDUSTRIEÖL 1AM.</i>	103
TABELLE 20: <i>KALIBRATIONS DATEN (FÜR INDUSTRIEÖL 1AM) UND RAUHEITSWERTE <math>R_A</math>.</i>	104
TABELLE 21: <i>NACHWEIS-, ERFASSUNGS- UND BESTIMMUNGSGRENZE DER FÜNFACHKALIBRATIONEN FÜR DIE EINZELNEN STAHLBLECHE BEI KALIBRATION MIT DEM INDUSTRIEÖL 1AM.</i>	109
TABELLE 22: <i>NACHWEIS-, ERFASSUNGS- UND BESTIMMUNGSGRENZE FÜR OBERFLÄCHEN- UND HERSTELLERSPEZIFISCHE KALIBRATIONEN BEI VERWENDUNG DES ÖLS 1AM.</i>	110
TABELLE 23: <i>OPTIMALE PARAMETER ZUR MESSUNG DES INDUSTRIEÖLS 1A AUF STAHLBLECHEN.</i>	116
TABELLE 24: <i>REGRESSIONSKOEFFIZIENTEN, VERFAHRENSSTANDARDABWEICHUNG UND BESTIMMTHEITSMASSE DER FÜNFACHKALIBRATIONEN MIT DEM INDUSTRIEÖL 1A.</i>	119
TABELLE 25: <i>NACHWEIS-, ERFASSUNGS- UND BESTIMMUNGSGRENZE BEI KALIBRATION MIT DEM INDUSTRIEÖL 1A.</i>	120
TABELLE 26: <i>REGRESSIONSKOEFFIZIENTEN UND VERFAHRENSSTANDARDABWEICHUNG UND BESTIMMTHEITSMASSE BEI DER KALIBRATION DES INDUSTRIEÖLS 1A MIT DEM LED-PROZESSFLUOROMETER.</i>	123
TABELLE 27: <i>NACHWEIS- UND BESTIMMUNGSGRENZEN BEI MESSUNG MIT DEM LED-PROZESSFLUOROMETER UNTER VERWENDUNG DES INDUSTRIEÖLS 1A.</i>	123
TABELLE 28: <i>OPTIMALE MESSPARAMETER FÜR DIE KÜVETTENMESSUNG DES INDUSTRIEÖLS 3A.</i>	125
TABELLE 29: <i>OPTIMALE GERÄTEPARAMETER FÜR DIE MESSUNG DES INDUSTRIEÖLS 3A (TROCKENSCHMIERSTOFF).</i>	131

TABELLE 30: <i>REGRESSIONSKOEFFIZIENTEN, VERFAHRENSSTANDARDABWEICHUNG UND BESTIMMTHEITSMAß BEI KALIBRATION MIT DEM INDUSTRIEÖL 3A.</i> .....	133
TABELLE 31: <i>NACHWEIS-, ERFASSUNGS- UND BESTIMMUNGSGRENZEN DES INDUSTRIEÖLS 3A.</i> ..	134
TABELLE 32: <i>REGRESSIONSKOEFFIZIENTEN, VERFAHRENSSTANDARDABWEICHUNG UND BESTIMMTHEITSMAß BEI VERWENDUNG DES LED-PROZESSFLUOROMETERS UND DEM INDUSTRIEÖL 3A.</i> .....	135
TABELLE 33: <i>NACHWEIS-, ERFASSUNGS- UND BESTIMMUNGSGRENZE BEI MESSUNG DES INDUSTRIEÖLS 3A MIT DEM LED-PROZESSFLUOROMETER.</i> .....	136
TABELLE 34: <i>REPRODUZIERBARKEITSUNTERSUCHUNGEN INDUSTRIEÖL 1AM.</i> .....	151
TABELLE 35: <i>REFLEXIONEN DER STAHL OBERFLÄCHEN BEI 432 NM.</i> .....	153
TABELLE 36: <i>ERGEBNISSE DER RAUHEITSMESSUNGEN.</i> .....	154
TABELLE 37: <i>REGRESSIONSKOEFFIZIENTEN, VERFAHRENSSTANDARDABWEICHUNG UND BESTIMMTHEITSMAß BEI KALIBRATION MIT DEM INDUSTRIEÖL 2AM.</i> .....	156
TABELLE 38: <i>REPRODUZIERBARKEITSUNTERSUCHUNGEN INDUSTRIEÖL 3A.</i> .....	157

## 6.9. Publikationsliste

Präsentationen auf Tagungen:

J. Trockel, K. Molt: Massenbestimmung von organischen Fluiden auf Metallen, Berlin, ANAKON 2009, März 17-20, 2009 (Präsentation)

J. Trockel, K. Molt: Determination of organic layers on metal surfaches, Innsbruck, Euroanalysis 2009, September 6-10 (Poster)

J. Trockel, K. Molt: Massenbestimmung von organischen Fluiden auf Metallen, Attendorn, 4. interdisziplinäres Doktorandenseminar Analytik, Februar 21-23 (Präsentation)

## 6.10. Lebenslauf

Name: Jessica Trockel  
Geburtsdatum: 02.08.1982  
Geburtsort: Herten  
Staatsangehörigkeit: Deutsch  
Familienstand: Ledig

### **Werdegang:**

---

- Seit April 2008  
Doktorand an der Universität Duisburg-Essen
- 10.2002 – 09.2007  
Studium an der Chemie  
Abschluss: Diplom-Chemikerin
- 08.1993 – 06.2002  
Städtische Gymnasium in Herten; Abschluss: allgemeine Hochschulreife

6.11. Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Bestimmung dünner Ölschichten auf Metalloberflächen mit Hilfe der  
Fluoreszenzspektroskopie“

selbst verfasst und keine anderen, außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Duisburg, 01.07.2010



## 6.12. Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Namentlich seien erwähnt:

Für die gute Betreuung der Arbeit möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. K. Molt herzlich bedanken. Er ermöglichte mir eigenständig wissenschaftlich zu arbeiten und stand mir stets mit guten Ratschlägen zur Seite.

Herrn Prof. Dr. C. Mayer danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dipl. Phys. B. Igel danke ich für die vielen Gespräche und wertvollen Tipps, die mich immer wieder motiviert haben auch, in schwieriger Lage weiterzuarbeiten. Die Zusammenarbeit mit ihm hat mir stets viel Freude bereitet.

Ich danke besonders dem ganzen Arbeitskreis Instrumentelle Analytik der Universität Duisburg-Essen für die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die schöne Zeit, die ich nie vergessen werde.

Der Friedrich-Ebert-Stiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Ich danke herzlich meinen Eltern, die mich in meinem Vorhaben stets unterstützt und mir ermöglicht haben, diesen Weg zu gehen.